

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE POUR L'ANALYSE DU TRANSPORT DE
MASSE DANS UNE PILE LI-ION

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
SIMON GERVAIS

MARS 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

À travers ces deux ans et demi de travail nécessaires à l'écriture de ce mémoire, plusieurs personnes ont été d'un soutien et d'une aide essentiels. Je tiens d'abord à remercier tout spécialement mon directeur de maîtrise, le professeur Steen B. Schougaard, pour m'avoir épaulé et encadré dans les moments les plus critiques, comme dans les plus heureux. Son professionnalisme, son sens pédagogique et ses excellentes intuitions ont rendu mon travail valorisant et plus qu'agréable.

Je tiens également à remercier le Dr. Michael Snowden, pour sa persévérance à mon égard et pour son soutien inconditionnel. Je remercie aussi tous les étudiants et les étudiantes qui ont travaillé de près ou de loin sur mon projet de maîtrise: Mathieu Saulnier, Ngoc Duc Trinh, Christian Kuss, David Lepage, Danny Chhin, Reza Moghadam, Fatima Sobh, Aurore Castets, Stefan Andjelic et Marielle Etches.

Je remercie aussi ma copine Éliane Labbé pour son soutien émotionnel et sa grande patience. Ses encouragements lors des moments difficiles m'auront convaincu de ne rien abandonner et ce, même si ma confiance en moi diminuait. J'aurais probablement tiré ma révérence sans sa présence. Merci de tout cœur.

Finalement, je remercie tout le personnel du département de chimie de l'UQAM pour leur dévouement et leur grande gentillesse. Je remercie en particulier Luc Arsenault, Jacqueline Hue Tieu, Marie-Claude Giguère et Sonia Lachance, vous m'avez aidé bien plus que vous ne le pensez.

À ma fille, que j'ai si hâte de connaître,

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX	XI
LISTE DES SYMBOLES, DES UNITÉS ET DES CONSTANTES	XII
RÉSUMÉ.....	XVI
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE	3
1.1 Les condensateurs électrochimiques	3
1.2 Les accumulateurs	5
1.2.1 Les accumulateurs au plomb	8
1.2.2 Les accumulateurs au nickel	9
1.2.3 Accumulateurs au lithium.....	10
1.2.4 Effet des composantes sur les performances de la pile Li-ion	24
1.3 Perspectives pour le futur des systèmes de stockage électrochimique.....	29
1.4 Objectif	30
1.4.1 Moyens pour rencontrer l'objectif.....	30
CHAPITRE II	
MÉTHODE D'ANALYSE DU TRANSPORT DE MASSE	32
2.1 Transport de masse	32
2.1.1 Modes de transports de masse	33
2.2 Méthodes pour l'analyse du transport de masse	35
2.2.1 Voltamétrie	35
2.2.2 PITT et GITT	39
2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	41
2.2.4 Mesures strictement par diffusion	45
2.2.5 Mesures strictement par migration	54

CHAPITRE III	
PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	62
3.1 Fabrication des électrodes de LiFePO_4	62
3.2 Assemblage des piles boutons symétriques	64
3.2.1 Mesures strictement par diffusion	65
3.3 Fabrication des électrodes utilisées comme pseudo-références	69
3.4 Assemblage de la cellule électrochimique	69
3.4.1 Mesure par migration.....	71
3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	74
3.6 Simulation mathématique	74
CHAPITRE IV	
RÉSULTATS ET DISCUSSION	75
4.1 Caractérisation des électrodes	75
4.1.1 MEB.....	75
4.1.2 Galvanostatique (cyclage charge/décharge)	77
4.2 Données obtenues par diffusion stricte	79
4.2.1 Mesures avec les séparateurs de polypropylène (Celgard 2500)	79
4.2.2 Mesures sur les électrodes poreuses de LFP (sans collecteur de courant).....	86
4.3 Mesures et données obtenues strictement par migration (cellule électrochimique en verre).....	88
4.3.1 Mesures permettant l'évaluation du coefficient de diffusion intrinsèque moyen (D) dans une solution de 0,2M LiClO_4 dans le carbonate de propylène.	89
4.3.2 Mesures de tortuosité sur des membranes de polypropylène (séparateur) Celgard 2500.....	91
4.3.3 Mesures de tortuosité sur des électrodes composites de LiFePO_4	97
CONCLUSION	104
APPENDICE A	
DONNÉES POUR MESURE PAR MIGRATION	107
BIBLIOGRAPHIE	

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Schéma d'un supercondensateur symétrique ^[7] . a) déchargé; b) chargé	3
1.2 Schéma d'une double-couche électrique à la surface d'une électrode négative ^[7] . PIH = plan interne d'Helmholtz; PEH = plan externe d'Helmoltz.	4
1.3 Schématisation des composantes essentielles d'une pile et leur principal rôle.	6
1.4 Diagramme de Ragone pour les accumulateurs ^[7] . La puissance spécifique mesure la quantité d'énergie dégagée par seconde, par unité de masse; l'énergie spécifique mesure la quantité d'énergie stockée, par unité de masse.	7
1.5 Fonctionnement d'une pile Li-ion typique.	11
1.6 Représentation schématique de la couche SEI (<i>Solid Electrolyte Interface</i>) formée à l'interface électrode-électrolyte. Elle est composée d'une partie organique et d'une partie inorganique, plus mince ^[18]	14
1.7 Images obtenues par microscopie électronique à balayage de deux séparateurs monocouches Celgard ^[19] . a) 2400 (PP); b) 2500 (PP)	15
1.8 Pile Li-métal avec représentation de la croissance dendridique à la surface du lithium métallique (électrode négative) ^[5]	17
1.9 Structure cristalline du LiFePO ₄ olivine (M = Fe) ^[12]	19
1.10 Structure du LiFePO ₄ à l'intérieur d'une pile Li-ion lorsqu'il est sous forme <i>olivine</i> (la pile est déchargée (a)) et sous forme <i>hétérosite</i> (la pile est chargée (b)).	20
1.11 Profil de décharge d'une pile Li-ion. En rouge: courbe thermodynamique; en noir, courbe cinétique alors qu'un faible courant est imposé (C/10) ^[13, 27, 28]	22
1.12 Courbes typiques de décharge pour une électrode composite de LiFePO ₄ (60 µm d'épaisseur, électrolyte: 1M LiPF ₆ dans carbonate d'éthylène/carbonate de diéthyle ratio 3:7) ^[13] ; 0.2C = 5 heures; 0.5C = 2 heures; C = 1 heure; 2C = 30 minutes; 5C = 12 minutes ^[13]	23
1.14 Courbes de décharge (vitesse = 2C) d'électrodes de LiFePO ₄ ayant différentes épaisseurs. Électrolyte: LiPF ₆ 1M dans carbonate d'éthylène/carbonate de diéthyle ratio 3:7) ^[13]	25

1.15	Schématisation du chemin emprunté par des cations lithium dans une membrane poreuse composée de plusieurs particules de tailles et de formes différentes.	27
1.16	Schématisation des deux valeurs extrêmes que peut prendre la tortuosité d'une membrane imbibée d'électrolyte: a) réseau de canaux rectilignes et parallèles; b) réseau complètement bloqué.	28
2.1	Cellule électrochimique à trois électrodes.	36
2.2	Voltamogramme cyclique de $K_3Fe(CN)_6$ dans 1 M KNO_3 . Balayage initié à 0.8 V dans la direction négative du potentiel. Électrode de platine de surface = 2.54 cm^2	37
2.3	Courbes de charge/décharge obtenues par mesures GITT d'une électrode composite (additif carboné et agent liant) de $LiFePO_4$	40
2.4	Quelques circuits équivalents (gauche) et leurs signaux obtenus par SIE (droite). L'abscisse est représenté par Z' , l'impédance réelle, tandis que l'impédance imaginaire ($-Z''$) est représentée par l'axe des ordonnées. La variable ω représente la fréquence. a) capacité de la double couche (C_{dl}) avec une résistance en série (résistance de la solution, R_s); b) ajout d'une résistance R en parallèle (résistance de fuite, par exemple); c) cas d'un système faradique où R_F représente la résistance au transfert de charge (R_{TC}) et W représente la résistance au transfert de masse (impédance de Warburg) ^[30]	43
2.5	Diagramme de Nyquist d'un système faradique.	44
2.6	Modèle discret d'une solution adjacente à une électrode ^[30] . Chaque petite boîte possède une longueur Δx et contient un petit volume de solution contenant les ions i à la concentration C	46
2.7	Flux de matière entrant et sortant d'un petit volume de solution.	47
2.8	Schématisation du profil de concentration symétrique des ions Li^+ à l'intérieur de la pile bouton.	49
2.9	Schéma de la géométrie interne (pas à l'échelle) d'une pile de type bouton utilisée pour les mesures effectuées strictement par diffusion. Une électrode composite de $LiFePO_4$ est insérée entre deux séparateurs et deux électrodes de lithium métallique. Le parcours d'un ion Li^+ y est représenté en rouge. L'épaisseur de chacune des composantes (quelquefois variable) est donnée dans la section expérimentale.	52
2.10	Schématisation du système montrant les cations lithium passant "au travers" d'une électrode libre de tout collecteur de courant (membrane poreuse). La différence de potentiel est mesurée de part et d'autre de cette membrane à l'aide de deux électrodes de références.	56

2.11	Illustration des différences de potentiels associées au passage des ions Li^+ dans deux médias: l'électrolyte et l'électrode composite.....	58
2.12	Système électrochimique utilisé pour les mesures par migration stricte. a) cellule de verre avec les électrodes de lithium (gris) et les pseudo-références (mauves); b) gros plan du centre de la cellule de verre avec les plaque de PET, la membrane à étudier (noir), l'anneau en "O" (orange) et les pseudo-références (mauve).....	60
3.1	Fabrication des électrodes de LiFePO_4 . a) préparation de la suspension; b) préparation de l'électrode libre de collecteur de courant; c) préparation des plaques pour les mesures.	63
3.2	Piles bouton symétrique avec ses composantes	65
3.3	Cycles de conditionnement typiques. La différence de potentiel se stabilise peu à peu. La cellule utilisée est celle schématisé à la figure 3.2.	66
3.4	Mesures typiques servant à la détermination de la tortuosité d'une électrode sans collecteur de courant, placée dans une pile bouton. Densité de courant imposé: 1.25 mA/cm^2 . Surface de l'électrode: 1.77 cm^2).....	67
3.5	Période typique de relaxation après l'imposition d'une densité de courant de 1.25 mA/cm^2 pour une pile bouton contenant 1 séparateur. Le potentiel obtenu après la polarisation négative (en rouge) a été multiplié par (-1) de manière à le superposer à la courbe en noir. Lors de la dernière minute (de 520 à 600 secondes), le potentiel varie de $3 \times 10^{-4} \text{ V}$. La pile est alors considérée comme étant « à l'équilibre ».....	68
3.6	a) Montage à trois électrodes pour la fabrication des électrodes de référence; b) différence de potentiel entre deux de ces pseudo-électrodes.....	69
3.7	Assemblage de la cellule électrochimique en verre (pour plus de détails, voir figure 2.12): a) positionnement de l'électrode de LFP entre les plaques de PET; positionnement des électrodes de référence et des anneaux en "O"; b) cellule électrochimique en verre avec au centre, l'électrode de LFP, les électrodes de référence et les anneaux en "O". Aux extrémités se trouvent les deux électrodes de lithium métallique.	70
3.8	Schéma de la plaque de PET servant à l'encapsulation de l'électrode composite. Les distances L et d (diamètre) sont variées afin de mesurer plusieurs fois le coefficient de diffusion intrinsèque.	73
4.1	Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une électrode 70% LFP 25 % PVDF et 5% carbone. a) côté exposé (X 5000); b) côté lame de verre (X 5000); c) vue de la tranche (X 150).....	76
4.2	Décharge à différentes vitesses. $C = 1$ heure; $C/5 = 5$ heures; $C/10 = 10$ heures.....	77

4.3	Capacité et efficacité coulombique après 50 cycles à C/5 (5 heures). Un cycle équivaut à une charge de 5 heures suivit d'un repos de 60 minutes (circuit ouvert), d'une décharge de 5 heures et finalement d'un autre repos de 60 minutes. L'efficacité coulombique d'un cycle est le rapport entre la capacité obtenue en décharge et la capacité obtenue lors de la charge du même cycle.....	78
4.4	Mesure du potentiel (en fonction du temps) lors de l'étape de relaxation, après imposition d'une densité de courant ($1,25 \text{ mA/cm}^2$ pendant 2 minutes) à travers des piles bouton comprenant respectivement un, deux, trois et quatre séparateurs.	80
4.5	Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour un séparateur. Épaisseur: $25 \text{ }\mu\text{m}$; porosité: 0,55	81
4.6	Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour deux séparateurs. Épaisseur: $50 \text{ }\mu\text{m}$; porosité: 0,55	82
4.7	Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour trois séparateurs. Épaisseur: $75 \text{ }\mu\text{m}$; porosité: 0,55	83
4.8	Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour quatre séparateurs. Épaisseur: $100 \text{ }\mu\text{m}$; porosité: 0,55	84
4.9	Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour une électrode de 70% LFP (25% PVDF, 5% carbone). Épaisseur: $58 \text{ }\mu\text{m}$; porosité: 0,44.	87
4.10	Relation ohmique (courbes E vs I) pour la détermination de D dans une solution de LiClO_4 0,2M dans le carbonate de propylène. La pente des courbes donne la valeur de la résistance de la solution pour chacune des valeurs de L et S choisies(en Ω dans l'équation de la courbe).	89
4.11	Courants imposés en fonction du temps, tels que mesurés par le potentiostat lors des mesures de tortuosité de deux séparateurs Celgard 2500 ($25 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur chacun, $\varepsilon = 0,55$). En mortaise, grossissement d'une fraction des mesures montrant la partie linéaire.	92
4.12	Réponse en potentiel (en fonction du temps) enregistrée suite à l'imposition des courants montrés à la figure 4.11. En mortaise, grossissement d'une fraction des mesures montrant la partie linéaire.	93
4.13	Relation ohmique (courbes E vs I) pour la détermination de D_{eff} dans un système comportant deux séparateurs Celgard. Solution LiClO_4 0,2M dans le carbonate de propylène. La pente de la courbe donne la valeur de la résistance (en Ω dans l'équation de la courbe).....	94
4.14	Tortuosité mesurée pour N séparateurs Celgard 2500. La valeur moyenne de tortuosité pour un système comportant un séparateur est de $4,0 \pm 0,9$	96

- 4.15 Courants imposés en fonction du temps, tels que mesurés par le potentiostat lors des mesures de tortuosité d'une électrode composite de LiFePO_4 . En mortaise, grossissement d'une fraction des mesures montrant la partie linéaire.....98
- 4.16 Réponse en potentiel (en fonction du temps) enregistrée suite à l'imposition des courants montrée à la figure 4.15. En mortaise, grossissement d'une fraction des mesures montrant la partie linéaire.99
- 4.17 Graphe du potentiel en fonction du courant servant à la détermination de D_{eff} et de τ d'une électrode composite de LiFePO_4 . La pente de la droite donne la résistance du système (en Ω dans l'équation de la courbe).100
- 4.18 Tortuosité mesurée pour plusieurs compositions d'électrodes à base de LiFePO_4 . La tortuosité moyenne d'une électrode comprenant 70% de LFP s'élève à $2,6 \pm 0,8$. Marge d'erreur calculée avec un niveau de confiance de 95%.....102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1 Quelques électrolytes non-aqueux pour les piles Li-ion.....	13
1.2 Propriétés typiques de certains séparateurs commerciaux (membranes microporeuses) ^[19]	16
3.1 Courants imposés lors des mesures pour l'évaluation de D et D_{eff}	71
4.1 Valeurs de tortuosité obtenues à partir de la modélisation mathématique sur trois électrodes composites de 70% LFP (25% PVDF, 5% carbone). Niveau de confiance: 95%.....	86
4.2 Mesures strictement par migration servant à la détermination du coefficient de diffusion intrinsèque (D), dans une solution de LiClO_4 0,2M dans le carbonate de propylène (à 20°C). Les valeurs de D sont calculées à l'aide de l'équation 2.22. Niveau de confiance: 95%.	90
4.3 Mesures de D_{eff} pour un, deux, trois et quatre séparateurs Celgard 2500. L'appendice A montre les courbes permettant l'obtention des valeurs affichées dans ce tableau. Niveau de confiance: 95%.....	95
4.4 Composition et porosité des différentes électrodes composites de LiFePO_4 , ainsi que la valeur du coefficient de diffusion effectif moyen.....	101

LISTE DES SYMBOLES, DES UNITÉS ET DES CONSTANTES

α	Exposant de Bruggeman
A	Ampère
A	Surface (cm^2)
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
C	Coulomb
C	Concentration (mol cm^{-3})
C_{dl}	Capacité de la double-couche
cm	Centimètre
d	Diamètre (cm)
D	Coefficient de diffusion intrinsèque ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
ε	Porosité
E	Différence de potentiel mesurée (V)
E^0	Différence de potentiel standard (V)
e	Électron

F	Constante de Faraday (96 485 C mol ⁻¹)
g	Gramme
h	Heure
i_p	Courant de pic (A)
i	Courant (A)
j	Densité de courant (A cm ⁻²)
J	Flux de l'ion i (mol s ⁻¹ cm ⁻²)
κ	Conductivité (mS cm ⁻¹)
κ_{eff}	Conductivité effective (mS cm ⁻¹)
K	Kelvin
(l)	État liquide
L	Longueur (cm)
mmHg	Millimètre de mercure
mol	Mole
n	Nombre stœchiométrique d'électrons impliqués dans une réaction donnée
u	Mobilité de l'ion i (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
v	Vélocité (cm s ⁻¹); Vitesse de balayage (cm s ⁻¹)
ω	Fréquence (Hertz)
Ω	Ohm

ϕ	Potentiel électrostatique (V)
ppm	Partie par million
ρ	Résistivité (Ω cm)
R	Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_{ct}	Résistance au transfert de charge (Ω)
R_s	Résistance en série (Ω)
(s)	État solide
s	Seconde
S	Siemens (Ω^{-1})
τ	Tortuosité
t	Temps (s)
t_+	Nombre de transport cationique
T	Température (K)
TPN	Température et pression normales
V	Volt
V_{exp}	Volume expérimental (cm^3)
V_{cond}	Volume à condensation infinie (<i>infinite packing</i> , cm^3)
W	Impédance de Warburg (Ω)
x	Distance à l'électrode (cm)

z	Charge de l'ion i
Z'	Impédance réelle (Ω)
$-Z''$	Impédance imaginaire
(+)	Composante cationique
(-)	Composante anionique

RÉSUMÉ

Le but de ce mémoire est de présenter le développement de deux techniques de mesure permettant l'analyse du transport de masse à l'intérieur des composantes (électrolyte, séparateur et électrode composite) retrouvées dans les piles lithium ion. Le premier chapitre s'attardera à la présentation de différents systèmes de stockage électrochimique. Le chapitre II présentera diverses méthodes déjà utilisées afin d'analyser le transport de masse, ainsi que les deux techniques développées dans le cadre de ce projet de maîtrise. Le chapitre III concernera la partie expérimentale, alors que le chapitre IV présentera les résultats et la discussion.

La première méthode développée est basée sur des mesures effectuées strictement par diffusion. Il s'agit de minimiser les modes convectifs et migratoires du transport de masse et d'analyser ce dernier par le seul mode de diffusion. Pour ce faire, des mesures nommées *polarisation-interruption* sont effectuées sur des piles de type bouton. La polarisation consiste en l'imposition d'une densité de courant afin de créer un gradient de concentration à l'intérieur de la pile, alors que l'interruption est l'étape où le courant est coupé. La différence de potentiel est alors enregistrée (en fonction du temps) au fur et à mesure que le gradient de concentration s'amenuise et que la pile retourne vers l'équilibre. À l'aide d'une simulation mathématique et de ces résultats expérimentaux, les coefficients de diffusion effectifs (ainsi que les valeurs de tortuosité) des ions Li^+ à l'intérieur de séparateurs Celgard 2500 et d'électrodes composites sont déterminés.

La deuxième méthode est basée sur des mesures effectuées strictement par migration. Il s'agit de minimiser les modes convectifs et diffusifs. La première étape consiste à fabriquer des électrodes de références (pseudo-références) stables dans le milieu électrolytique choisi. Ces électrodes serviront à mesurer la différence de potentiel à un endroit précis d'une cellule électrochimique spécialement conçue pour les mesures expérimentales. La deuxième étape consiste à mesurer le coefficient de diffusion intrinsèque de l'électrolyte utilisé (LiClO_4 1M dans du carbonate de propylène). Cette mesure se fait par voie galvanostatique et consiste à imposer un courant dans la cellule, afin d'enregistrer la différence de potentiel créée par la migration des ions à travers cette cellule. Le positionnement des électrodes de pseudo-références permet de contrôler l'endroit même où la différence de potentiel est mesurée. Les électrodes responsables des réactions d'oxydoréduction (lithium métallique) sont disposées loin du canal de mesure afin de ne pas créer de gradient de concentration. De cette façon, seule la migration est responsable du mouvement des ions. Les coefficients de diffusion effectifs (ainsi que les valeurs de tortuosité) des ions Li^+ à l'intérieur de séparateurs Celgard 2500 et d'électrodes composites sont ainsi déterminés.

INTRODUCTION

Les contraintes énergétiques sont présentes dans toutes les sphères d'organisation sociales. L'augmentation de la population et le niveau de consommation toujours grandissant des ménages, jumelés aux besoins énergétiques des entreprises de production des secteurs primaire et secondaire, ont littéralement propulsé la demande en énergie à un sommet inégalé. À titre d'exemple, pour suivre l'accroissement de la demande mondiale en énergie, les besoins en financement reliés au remplacement des équipements obsolètes se chiffrent à plus de 1000 G\$ ^[1]. De toute cette énergie produite, c'est la production à partir des combustibles fossiles qui représente la plus grande part de la totalité des gaz à effet de serre émis chaque année (la production d'électricité et le transport en sont les sources les plus importantes). Comme l'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère représente le principal facteur à considérer lors de l'analyse du réchauffement climatique (qui, depuis plusieurs années, menace plusieurs équilibres environnementaux), il est désormais impossible de dissocier ce fait du discours politique des grandes puissances mondiales lorsqu'il est question de production d'énergie ^[1]. Le développement de la voiture électrique est lié de près à cette vision environnementale. Le véhicule électrique n'étant pas encore très populaire (à cause, notamment, de son prix, l'accessibilité des bornes et les performances de la pile), beaucoup d'efforts issus de la communauté scientifique et des gouvernements sont déployés afin de rendre plus abordable et efficace ce moyen de transport.

Le stockage de l'énergie, en parallèle avec la production d'énergie, demeure un autre enjeu de haute importance. Parmi ces moyens de stockage, la pile lithium-ion (Li-ion) a permis l'accès et la miniaturisation des sources d'énergie pour les appareils portatifs (ordinateurs portables, téléphones cellulaires, jeux portatifs, etc.) et ceux-ci sont devenus, avec le temps, essentiels à une communication rapide et efficace et, par ricochet, essentiels au

développement économique des pays industrialisés ^[2]. La recherche dans le domaine des piles au lithium a permis d'obtenir des dispositifs qui fonctionnent bien et qui sont de plus en plus sécuritaires ^[3, 4]. Il n'en demeure pas moins que la science physique entourant le stockage de l'énergie évolue à une cadence beaucoup plus lente que le progrès de l'industrie informatique ^[5]. Il y a encore beaucoup à faire pour obtenir des matériaux performants (haute densité d'énergie et/ou densité de puissance), durables et exempts de toute toxicité pour l'humain et pour l'environnement. La pile Li-ion représente déjà une candidate de choix pour la voiture électrique, mais il reste plusieurs facteurs à améliorer avant d'obtenir une pile permettant une autonomie et une densité de puissance compétitive face à la voiture à essence.

CHAPITRE I

SYSTÈMES DE STOCKAGE ÉLECTROCHIMIQUE

Il existe plusieurs types de dispositifs pour stocker l'énergie, dont quelques-uns sont davantage appliqués à certains domaines ou à certaines tâches. Il y a des systèmes de stockage électrique, chimique, électrochimique et mécanique. Dans la présente section, seuls quelques systèmes de stockage électrochimique seront présentés ^[6].

1.1 Les condensateurs électrochimiques

Ce qui caractérise les condensateurs électrochimiques (et les distingue du même coup des accumulateurs), c'est le processus dit *capacitif*. En effet, plutôt que de dépendre des réactions rédox, l'énergie provient du stockage d'ions à l'interface entre l'électrolyte et la surface de l'électrode (figure 1.1).

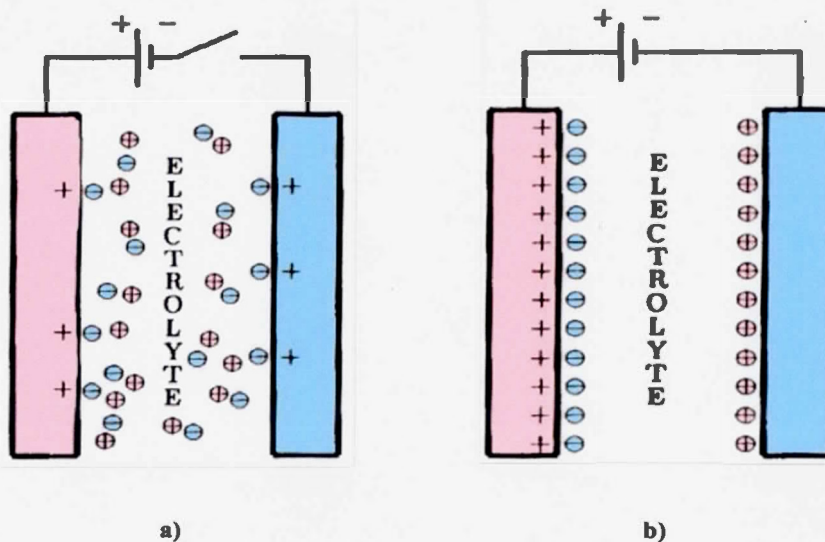


Figure 1.1 Schéma d'un supercondensateur symétrique ^[7]. a) déchargé; b) chargé

La surface spécifique de l'électrode joue donc un rôle de première importance, car celle-ci détermine directement le nombre d'ions stockés dans la double couche (figure 1.2). Ce mécanisme capacitif permet aux condensateurs de libérer une grande quantité d'énergie en un laps de temps très court, leur donnant ainsi une excellente densité de puissance (voir figure 1.4) ^[8,9]. En effet, le temps que met la double-couche pour se former (et se relaxer) est de l'ordre de 10^{-6} secondes. Ce processus fait intervenir un réarrangement de charge, à la différence d'une pile qui fait intervenir des réactions redox. Celles-ci sont, pour la plupart, beaucoup plus lentes ($10^{-4} - 10^{-2}$ secondes) ^[7].

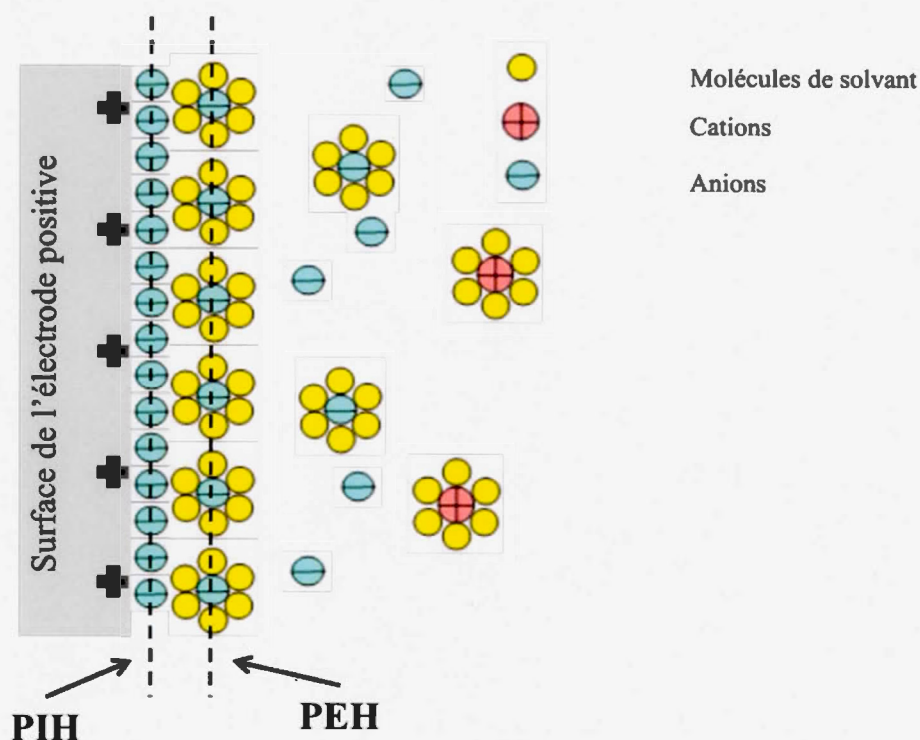


Figure 1.2 Schéma d'une double-couche électrique à la surface d'une électrode négative ^[7]. PIH = plan interne d'Helmholtz; PEH = plan externe d'Helmholtz.

Il existe aussi des pseudo-condensateurs, c'est-à-dire des dispositifs qui allient le processus capacitif à de rapides réactions redox. Ces dispositifs permettent généralement d'obtenir de hautes densités énergétiques, mais présentent toutefois quelques inconvénients de stabilité lors des cyclages ^[10]. RuO_2 , MnO_2 et Fe_3O_4 en sont des exemples ^[7].

1.2 Les accumulateurs

Un accumulateur est composé d'un assemblage de cellules électrochimiques qui sont connectées entre elles en série (pour une demande en voltage), ou en parallèle (pour une demande en capacité). Chaque cellule constituant la pile est composée d'une électrode positive et d'une électrode négative, séparées par une solution électrolytique (électrolyte) contenant des ions (sels dissociés). Les électrodes sont la source de réactions électrochimiques alors que l'électrolyte permet le transfert des ions d'une électrode à l'autre. Lorsque la pile est branchée sur un circuit externe, les réactions électrochimiques, agissant en tandem, libèrent et acceptent les électrons, et permettent à la pile de produire du courant ^[5]. La figure ci-dessous schématise les composantes essentielles d'une pile, ainsi que leur principal rôle. Il est important de noter que le transport des ions est séparé du transport des électrons. Ainsi, les électrodes doivent être de bons conducteurs électroniques, alors que l'électrolyte doit être un bon conducteur ionique.

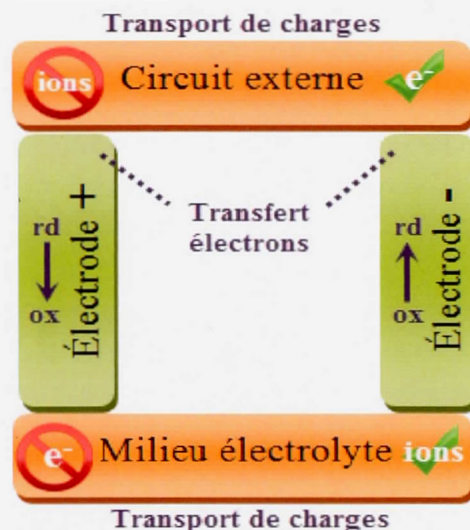
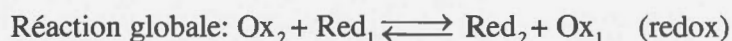
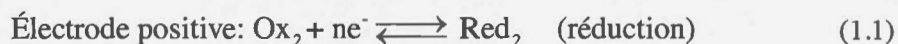
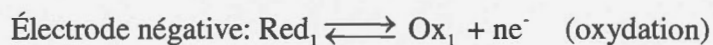


Figure 1.3 Schématisation des composants essentielles d'une pile et leur principal rôle.

Ce qui caractérise tout accumulateur, sans égard à sa chimie propre, c'est le stockage de l'énergie dans la structure des électrodes par des réactions de transfert de charge. À titre de comparaison, les piles à combustibles tirent leur énergie des réactifs provenant d'une source extérieure alors que les supercondensateurs le font plutôt via un processus capacitif. Les réactions chimiques qui ont lieu aux électrodes des accumulateurs sont généralement appelées réaction *redox* et cette dénomination provient du fait qu'une réduction se produit à l'électrode positive, alors qu'une oxydation se produit à l'électrode négative. Chaque électrode est donc le siège d'une demi-réaction, tel que démontré par les équations chimiques suivantes:



où *Ox* représente l'oxydant 1 et 2, *Red* représente le réducteur 1 et 2 tandis que *e* représente un électron. Ce sont ces réactions qui permettent de transformer l'énergie chimique stockée

dans la pile en énergie électrique utilisable par un appareil qu'elle alimente. Par contre, malgré cette habileté à stocker l'énergie, les piles ne possèdent pas une densité de puissance élevée: elles ne peuvent donc pas délivrer beaucoup d'énergie en peu de temps. Le diagramme de *Ragone* (figure 1.4) permet de visualiser cette dualité « densité d'énergie » (stockage) versus « densité de puissance ». Les *capaciteurs* (ou condensateurs), quant à eux, offrent la meilleure puissance spécifique alors que les batteries (ou accumulateurs) et les piles à combustibles affichent la meilleure énergie spécifique. Le moteur à combustion (l'essence), lui, offre le meilleur des deux mondes.

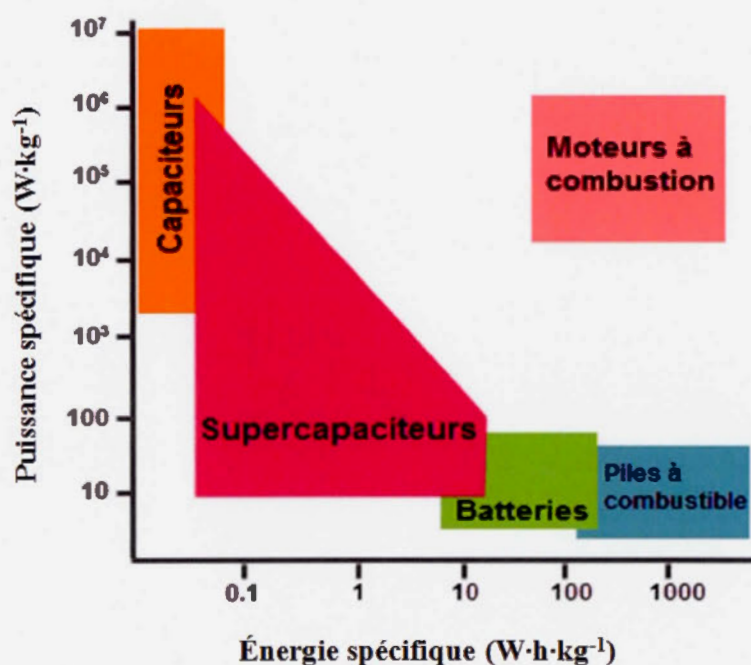
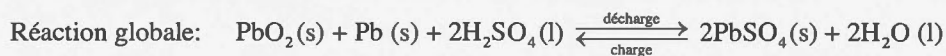
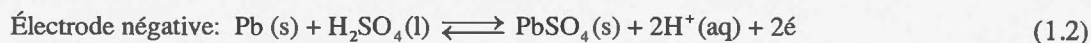
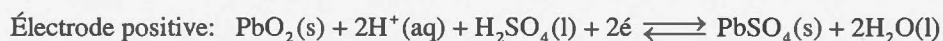


Figure 1.4 Diagramme de Ragone pour les accumulateurs ^[7]. La puissance spécifique mesure la quantité d'énergie dégagée par seconde, par unité de masse; l'énergie spécifique mesure la quantité d'énergie stockée, par unité de masse.

Il existe plusieurs types d'accumulateurs dont les piles primaires sont inutilisables une fois déchargées. Les piles secondaires peuvent par contre être rechargées et réutilisées un grand nombre de fois. Lors de la charge d'une pile secondaire (résultant de l'imposition d'une source d'énergie externe), des électrons sont transférés d'une électrode à l'autre et ce, en sens inverse par rapport à la réaction spontanée. L'équilibre de charge est maintenu grâce aux ions présents dans l'électrolyte. Lors de la décharge, c'est le processus inverse qui se produit (tel que décrit précédemment) ^[6]. Parmi les technologies existantes, les accumulateurs au plomb, les accumulateurs au nickel et les accumulateurs Li-ion seront abordés ici.

1.2.1 Les accumulateurs au plomb

C'est probablement l'un des accumulateurs les plus répandus, parce qu'il est utilisé comme batterie dans les voitures (démarrage, éclairage, etc.). L'accumulateur au plomb possède une électrode positive qui est formée d'une couche d'oxyde de plomb (IV) solide (PbO_2), déposée sur une grille d'alliage de plomb. L'électrode négative est composée d'une couche de plomb métallique, elle aussi déposée sur une grille d'alliage de plomb. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique: celui-ci participe aux réactions de charge et décharge et sa concentration change lors du cyclage. Les réactifs et les produits intervenant lors des réactions de charge/décharge sont montrés par les équations suivantes ^[11].

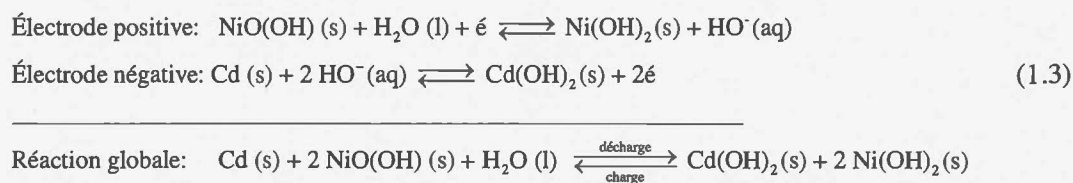


Outre leur utilisation comme source d'énergie auxiliaire des voitures à essence, ces piles servent de système de stockage d'énergie pour, par exemple, palier à une panne de courant. Elles sont utilisées comme source d'énergie dans certains véhicules électriques (comme des chariots élévateurs, des porteurs de bagages ou des karts de golf), mais demeurent insuffisantes pour assurer une autonomie satisfaisante aux véhicules routiers. La

longue durée requise pour la charge mène à favoriser d'autres technologies pour cette application ^[11].

1.2.2 Les accumulateurs au nickel

La pile Ni-Cd a été la première petite pile rechargeable. Elle est composée d'une électrode négative de cadmium et d'une électrode positive de Ni(OH)_2 , alors que l'électrolyte est une solution alcaline d'hydroxyde de potassium (KOH). Cette pile possède un bon rendement à haut régime et à basse température: ses caractéristiques lui ont permis d'être la pile utilisée dans les premiers téléphones cellulaires et ordinateurs portables ^[7]. Le fait que le cadmium soit dommageable pour l'environnement (il est difficile à recycler), en plus du fait que la pile soit sensible à l'effet mémoire, a mené au remplacement de cet accumulateur. L'équation 1.3 montre les réactions *redox* qui interviennent lors de la charge et de la décharge ^[11].



En fait, les réactions précédentes sont une simplification de la réalité, car celles-ci font intervenir plusieurs oxydes et hydroxydes de nickel. Il est intéressant de noter que l'ion HO^- n'apparaît pas dans la réaction globale. La concentration de la solution de KOH demeure donc constante et ce, quel que soit l'état de la charge de l'accumulateur, contrairement à l'accumulateur au plomb ^[11].

Le flambeau est ensuite passé aux piles dites « nickel métal-hydrure », ou Ni-MH, dont la création repose sur l'élaboration d'un alliage permettant le stockage d'hydrogène. Il s'agit d'un matériau d'insertion servant d'électrode négative (remplaçant le cadmium) où les protons peuvent s'insérer, alors que le reste de la pile (électrode positive et électrolyte) demeure identique à son prédécesseur Ni-Cd ^[11]. Les réactions d'électrodes sont démontrées par l'équation suivante ^[11]:

Électrode positive: $\text{NiO(OH)} (s) + \text{H}_2\text{O}(l) + e^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2(s) + \text{HO}^-(aq)$

Électrode négative: $\text{MH} (s) + \text{HO}^-(aq) \rightleftharpoons \text{M}(s) + \text{H}_2\text{O} (l) + e^-$ (1.4)

Réaction globale: $\text{NiO(OH)} (s) + \text{MH} (s) \xrightleftharpoons[\text{charge}]{\text{décharge}} \text{Ni(OH)}_2(s) + \text{M} (s)$

La réaction à l'électrode positive est identique à celle vue pour l'accumulateur Ni-Cd. L'hydruure métallique MH représente l'alliage servant au stockage de l'hydrogène et il en existe deux types ^[11]:

- alliages de type AB₅, basés sur des mélanges de nickel et de terres rares, comme par exemple LaNi₅;
- alliages de type AB₂, basés sur du nickel mélangé avec du titane (TiMn₂) ou du zirconium (ZrMn₂).

D'autres avantages de la pile Ni-MH (outre l'absence de cadmium) sont notamment son poids plus léger et sa plus grande capacité de stockage. Son utilisation dans les appareils électroniques portatifs est très populaire, mais elle est remplacée progressivement par la pile Li-ion pour des applications plus exigeantes ^[7, 11].

1.2.3 Accumulateurs au lithium

Il existe actuellement sur le marché trois types de pile au lithium: lithium-métal, lithium polymère et lithium-ion. La présente section focalisera principalement sur les piles Li-ion mais certains aspects des autres piles seront abordés au passage. Les piles Li-ion démontrent plusieurs caractéristiques intéressantes lorsqu'elles sont comparées avec d'autres types d'accumulateurs rechargeables (Plomb, NiCd, NiMH) et son utilisation dans les appareils électroniques portatifs remplace désormais la pile Ni-MH ^[7].

1.2.3.1 Fonctionnement d'une pile Li-ion

Le fonctionnement d'une pile Li-ion est basé sur le principe d'*insertion* (voir figure 1.5)^[12]. À l'origine, lorsque le circuit externe est ouvert et que la pile est partiellement déchargée, l'électrode positive est une structure poreuse où sont insérés des ions Li^+ . Lorsque le circuit externe est branché sur une source d'alimentation (par exemple, dans le cas d'une charge), le matériau d'insertion s'oxyde et libère du même coup les cations lithium. Pour chaque cation libéré, un électron est émis dans le circuit externe. Toujours dans le cas d'une charge, les ions Li^+ voyagent à travers la pile (contenant l'électrolyte et des séparateurs) pour finalement s'insérer dans le matériau constituant l'électrode négative. Ce matériau est au même moment réduit par les électrons arrivant du circuit externe, permettant par la même occasion l'insertion des cations lithium dans le matériau. Dans le cas d'une décharge (lorsque le circuit externe est branché sur un appareil, par exemple), c'est le phénomène inverse qui se produit^[12]. Il est à noter que les caractéristiques du transport des ions Li^+ à l'intérieur des différentes composantes affectent grandement la puissance débitée par la pile^[2, 7, 13-15].

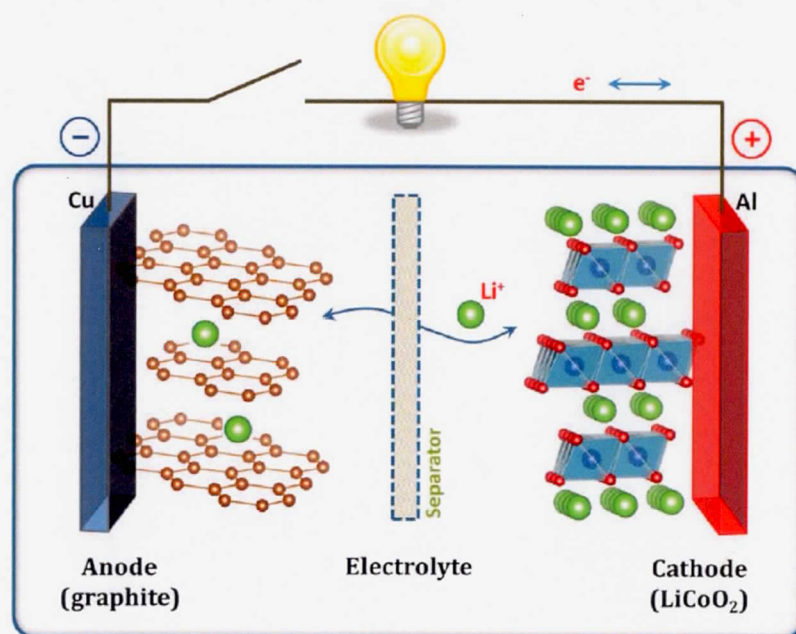


Figure 1.5 Fonctionnement d'une pile Li-ion typique.

1.2.3.2 Composantes de la pile Li-ion

Les différentes piles au lithium (pas seulement les piles Li-ion) se présentent aux consommateurs sous différentes formes. Celles-ci ne possèdent pas toutes les mêmes composantes, mais trois parties essentielles sont pratiquement communes à toutes: l'électrolyte, le séparateur et les électrodes (positives et négatives). La présente section focalisera sur ces trois composantes.

i) Électrolyte

Il existe plusieurs types d'électrolytes pouvant être utilisés dans les piles Li-ion. Les liquides ioniques, les liquides organiques et inorganiques, les polymères et les solides inorganiques en sont quelques exemples ^[2, 3]. Chacun possède des caractéristiques répondant à une application particulière de la pile Li-ion. Voici quelques-uns des attributs d'un bon électrolyte pour une pile Li-ion ^[2]:

- stabilité par rapport aux réactions avec des espèces chimiques (matériaux d'électrode, additifs, etc.) à la température opérationnelle;
- bonne conductivité ionique pour les ions Li^+ ($> 10^{-4}$ S/cm);
- faible conductivité électronique ($< 10^{-10}$ S/cm)
- ininflammable, non-explosif et non toxique;
- faible coût;
- nombre de transport élevé pour les ions Li^+ .

Le tableau 1.1 présente une petite fraction des électrolytes classiques (solvant et sel de lithium) retrouvés dans les accumulateurs Li-ion. Un électrolyte fréquemment utilisé est le 1M LiPF_6 dans EC:DMC (1:1), car les carbonates dissolvent efficacement le sel de lithium. De plus, la fenêtre de potentiel électrochimique de cet électrolyte est suffisamment large, soit entre 1,3 V et 4,5 V vs Li^+/Li ^[2]. Ensuite, la faible viscosité du mélange EC:DMC (1:1) permet une bonne diffusion des ions présents en solution (coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-6} cm²/s). Par contre, le nombre de transport des cations lithium demeure peu élevé ($\approx 0,36$) et l'électrolyte est inflammable. Enfin, au-dessus de 60°C, les carbonates peuvent réagir

avec des produits de la décomposition du sel de lithium et présenter des dangers pour la sécurité ^[16]. Néanmoins, plusieurs additifs permettent de contrôler ces phénomènes ^[2, 3].

Tableau 1.1 Quelques électrolytes non-aqueux pour les piles Li-ion

Solvant	Sel de lithium	Type d'électrolyte	Conductivité ionique à température ambiante (S/cm)
EC:DEC (1:1)	LiPF ₆	Liquide organique	7×10^{-3} ^[2]
PC	LiClO ₄	Liquide organique	6×10^{-3} ^[17]
SO ₂	LiAlCl ₄	Liquide inorganique	7×10^{-2} ^[2]
EMI-TSFI	LiBF ₄	Liquide ionique	8×10^{-3} ^[2]

Carbonate d'éthylène (*ethylene carbonate*) = EC; Carbonate de diéthyle (*diethyl carbonate*) = DEC; carbonate de propylène (*propylene carbonate*) = PC; 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide = EMI-TFSI.

Un des aspects importants des solvants incorporant des carbonates est leur capacité à former rapidement une couche de passivation à la surface des électrodes. Cette couche est appelée SEI (pour *Solid Electrolyte Interface*, figure 1.6) et elle se forme généralement dès l'assemblage de la pile, sinon dès les premiers cycles de charge/décharge ^[18]. Elle offre une stabilité cinétique accrue et empêche l'électrode de dégrader l'électrolyte, tout en étant perméable aux cations lithium. Cette SEI permet par exemple l'utilisation du lithium

métallique comme électrode car, sans elle, le lithium réduirait l'électrolyte et mènerait à sa décomposition. Cependant, la répétition des cycles charge/décharge brise la couche de passivation et des dendrites se forment à la surface de l'anode avant que la SEI ne puisse se réparer ^[18].

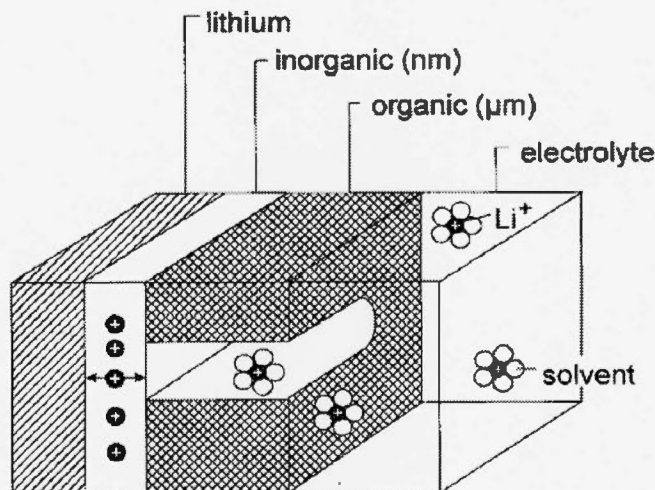


Figure 1.6 Représentation schématique de la couche SEI (*Solid Electrolyte Interface*) formée à l'interface électrode-électrolyte. Elle est composée d'une partie organique et d'une partie inorganique, plus mince ^[18].

Il est important que cette couche puisse se former rapidement, mais aussi se réparer tout aussi rapidement. Le choix des solvants doit donc tenir compte, en plus des autres facteurs, de cet aspect de passivation ^[2, 18].

ii) Séparateurs

Placé entre l'électrode positive et l'électrode négative, le séparateur sert à prévenir les courts-circuits dans la pile. Ni plus ni moins, c'est une barrière physique perméable aux ions, mais inerte à l'environnement à l'intérieur de la pile ^[7]. Les séparateurs peuvent être des films

microporeux, des gels (servant aussi d'électrolyte), des mousses ou des membranes échangeuses d'ions. Leurs principales qualités résident dans leur bonne isolation électronique et leur capacité à permettre un rapide transport des ions ^[7]. Ils devraient donc minimiser tout processus affectant à la baisse l'efficacité électrochimique d'une pile Li-ion. Voici une liste qui regroupe quelques-uns des attributs recherchés pour un bon séparateur ^[19]:

- stabilité mécanique (résistance et flexibilité);
- conductivité ionique (résistance électrolytique minimale);
- isolant électronique;
- stabilité chimique face à la dégradation par l'électrolyte;
- rapide mouillabilité par l'électrolyte;
- épaisseur uniforme;

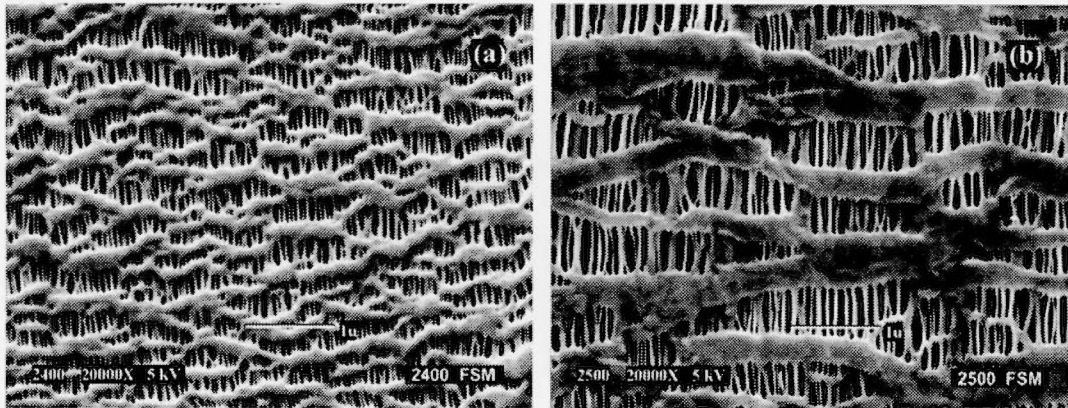


Figure 1.7 Images obtenues par microscopie électronique à balayage de deux séparateurs monocouches Celgard ^[19]. a) 2400 (PP); b) 2500 (PP)

L'importance de ces caractéristiques varie en fonction de l'application donnée à l'accumulateur Li-ion. Le tableau 1.2 affiche certaines propriétés de quelques séparateurs commerciaux.

Tableau 1.2 Propriétés typiques de certains séparateurs commerciaux (membranes microporeuses) ^[19]

	Celgard 2325	Celgard 2400	Asahi Hipore	Tonen Setela
Structure	tri-couche	monocouche	monocouche	monocouche
Composition	PP/PE/PP	PP	PE	PE
Épaisseur (µm)	25	25	25	25
Résistivité ionique* (Ω cm²)	1,36	2,55	2,66	2,56
Porosité (%)	42	40	40	41
Point de fusion (°C)	135/165	165	138	137

*dans 1M LiPF₆ EC:EMC (30% : 70%)

Dans certaines pile Li-ion, le séparateur (figure 1.7) est imbibé d'électrolyte (plus la membrane est poreuse, plus elle peut incorporer d'électrolyte) et par conséquent, la résistivité ionique de ce séparateur est intimement liée à la résistivité de l'électrolyte. La conductivité ionique d'un séparateur est donc fonction de sa porosité, de son épaisseur, de sa tortuosité, de sa mouillabilité et de la conductivité de l'électrolyte ^[20].

iii) Matériaux d'électrodes négatives

Comme matériaux utilisés en tant qu'électrodes négatives, le lithium métallique possède un avantage indéniable: il est le plus électropositif des métaux (-3,04 V vs l'électrode standard d'hydrogène, ESH), permettant ainsi d'obtenir un haut potentiel opérationnel. De plus, il est très léger (masse molaire de 6,94 g/mol, densité de 0,53 g/cm³), rendant du même

coup possible la conceptualisation d'accumulateur possédant une haute densité d'énergie. La pile Li-métal montre cependant des désavantages importants, notamment l'accumulation de dendrites (créant une possibilité de court-circuit pouvant mener à une dangereuse explosion) et une cyclabilité réduite (figure 1.8) ^[5].

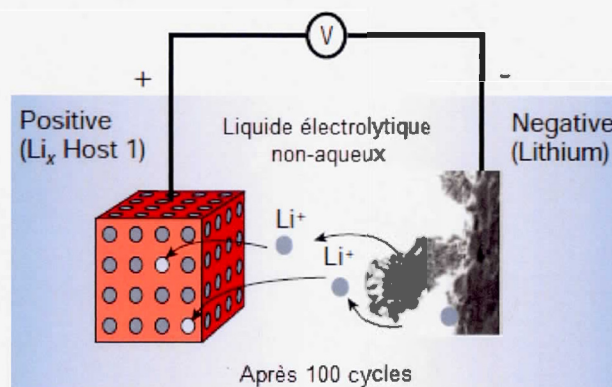


Figure 1.8 Pile Li-métal avec représentation de la croissance dendridique à la surface du lithium métallique (électrode négative) ^[5]

Le matériau le plus populaire présentement est probablement le carbone graphitique. Il est formé de multiples feuillets de graphite (carbone avec hybridation sp^2) et possède une mince bande interdite le rendant très conducteur ^[18]. Il peut insérer facilement les ions Li^+ entre ses feuillets en formant du LiC_6 . La désinsertion facile et son faible coût ont aussi contribué à sa popularité. De plus, il y a une forte dépendance entre la qualité (ou le type) de carbone et les caractéristiques de courant et de potentiel reliés à la pile ^[18]. En effet, la qualité des sites capables de recevoir les ions Li^+ dépend fortement de la micromorphologie, de la microporosité et de la cristallinité du carbone utilisé comme électrode négative. D'autres matériaux existent, mais la plupart ont maintenant été éclipsés par le carbone graphitique: le lithium métallique, l'alliage de lithium (Li_xM où $M = Al, Si, Pb, In, Ag$), les polymères organiques (polyacétylène, polythiophène) et les oxydes (MoO_2, WO_2) n'en sont que quelques exemples ^[18].

iv) Matériaux d'électrodes positives

Les oxydes de métaux de transition (par exemple le vanadium, le cobalt, le nickel ou le manganèse) sont depuis quelques années des candidats très étudiés comme matériaux d'électrodes positives, notamment dû au fait qu'ils possèdent un haut potentiel vs Li/Li^+ , mais aussi pour leur possibilité d'insérer et d'extraire de façon réversible les ions lithium de leur structure. Les matériaux d'insertion les plus fréquents constituant les électrodes positives sont l'oxyde de cobalt lithié (*lithium cobalt oxyde*, LiCoO_2), l'oxyde de manganèse lithié (*lithium manganese oxyde*, LiMn_2O_4) et le phosphate de fer lithié (*lithium iron phosphate*, LiFePO_4 , LFP) ^[2, 21]. Premier matériau d'électrode positive commercialisé par Sony pour les piles Li-ion, le LiCoO_2 présente une structure cristalline *lamellaire* permettant aux ions lithium de s'insérer de façon réversible entre les couches bidimensionnelles. Cet oxyde métallique possède une bonne conductivité électronique (10^{-4} S/cm) et ionique ($10^{-10} \leq D_{\text{Li}^+} \leq 10^{-8}$) et un potentiel de 4V par rapport à Li/Li^+ . Il possède néanmoins un désavantage important: il n'est pas sécuritaire. En effet, certaines cellules à base de LiCoO_2 avaient tendance à surchauffer et à libérer du dioxygène (O_2), menant à l'explosion de la cellule. Malgré tout, il est toujours utilisé dans les piles Li-ion de plusieurs dispositifs électroniques ^[2, 21].

L'oxyde métallique LiMn_2O_4 est quant à lui un solide cristallin de type *spinel* qui possède une structure tridimensionnelle (opposée à la structure bidimensionnelle du LiCoO_2) facilitant la diffusion (en trois dimensions) des cations Li^+ . Sa conductivité électronique (10^{-6} S/cm) est assurée par les interactions Mn-Mn de l'arrangement octaédrique MO_6 ^[16]. Les avantages principaux de ce matériau sont sa faible toxicité, son bas prix (par rapport au LiCoO_2) et son haut potentiel opérationnel (4,1 V vs Li/Li^+) ^[22]. Par contre, des problèmes de dissolution du Mn à de hautes températures ($> 50^\circ\text{C}$) et une instabilité structurale due à la distorsion de Jahn-Teller sont des facteurs qui affectent à la baisse la capacité de la pile ^[23, 24].

Le LiFePO_4 possède une capacité théorique de 170 mAh/g. Durant l'extraction du lithium (lors de la charge), le réseau *olivine* hautement ordonné ne subit que de mineurs dérangements ^[25]. Un système basé sur les phosphates de fer représente donc un avantage du côté de la disponibilité, car il est très abondant dans la croûte terrestre. De ce fait, son prix demeure raisonnable et son effet sur la santé des êtres vivants est considéré négligeable ^[26].

La figure 1.9 montre la structure cristalline olivine du LiFePO_4 et permet aussi d'observer les canaux d'insertion (à une dimension) des ions lithium ^[12].

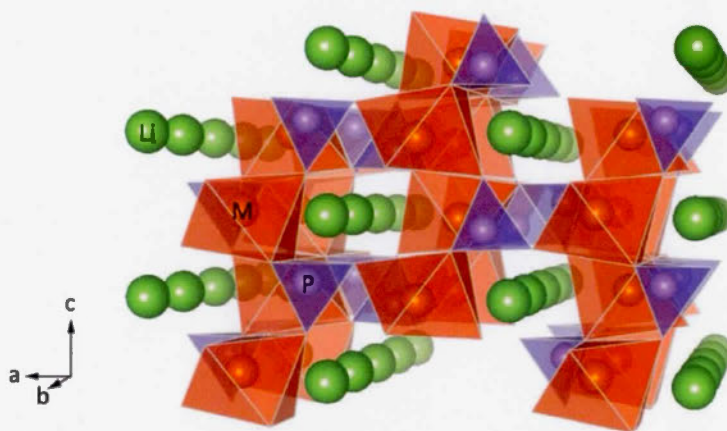
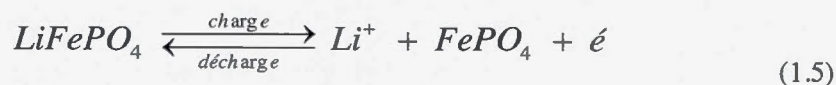


Figure 1.9 Structure cristalline du LiFePO_4 olivine ($M = \text{Fe}$) ^[12].

La structure olivine du LiFePO_4 est constituée d'octaèdres de LiO_6 et de FeO_6 (où le fer est à l'état d'oxydation $2+$), ainsi que de tétraèdres de PO_4^{3-} , le tout formant des canaux unidimensionnels où le lithium s'insère. Lors de la charge, alors que le cation lithium est extrait de la structure, le Fe^{2+} (LiFePO_4) change d'état d'oxydation du fait de la perte d'un électron et devient Fe^{3+} (FePO_4) ^[12]. Lors de la décharge, le phénomène inverse se produit et le métal est réduit alors que les ions Li^+ s'insèrent dans la structure (équation 1.5). Le potentiel opérationnel d'environ 3,4V vs Li/Li^+ qu'affiche le LiFePO_4 est contrôlé en grande partie par le site réactionnel $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.



Ce mouvement à une dimension des ions lithium permet au LiFePO_4 d'obtenir des capacités très proches de 170 mAh/g, à des vitesses de charge/décharge de 5C et ce, pour plus de 30 000 cycles ^[12]. Les particules de LiFePO_4 possèdent cependant une faible conductivité électronique; elles doivent être recouvertes d'une couche conductrice et réduites à la taille de

nanoparticules ^[12]. Cette faible conductivité électronique (10^{-9} S/cm vs 10^{-3} pour le LiCoO_2) provient du fait que les octaèdres FeO_6 ne forment pas un réseau continu et sont séparés par les atomes d'oxygènes de l'ion PO_4^{3-} . Malgré tout, le LiFePO_4 revêt une importance dans ces travaux parce qu'il constitue le matériau d'électrode qui sera utilisé pour valider la méthode d'analyse du transport de masse dans une électrode poreuse semblable à celle utilisée dans une pile Li-ion. Il serait par conséquent utile de le présenter en de plus amples détails.

1.2.3.3 Mécanisme d'insertion du LiFePO_4

En mode de charge/décharge, l'insertion et la désinsertion du lithium dans le matériel actif (ou l'alliage de lithium) est représenté à la figure 1.10. La coexistence de deux phases provient d'une solubilité limitée du FePO_4 dans le LiFePO_4 . Au fur et à mesure que le matériau est chargé, la phase *hétérosite* devient alors de plus en plus abondante ^[12].

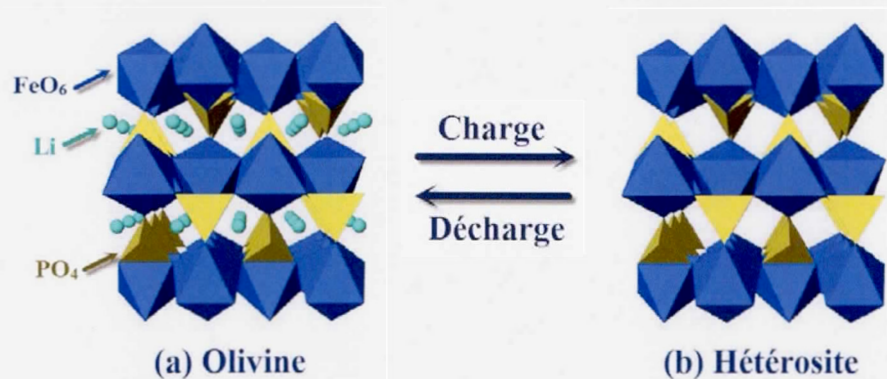


Figure 1.10 Structure du LiFePO_4 à l'intérieur d'une pile Li-ion lorsqu'il est sous forme *olivine* (la pile est déchargée (a)) et sous forme *hétérosite* (la pile est chargée (b)).

1.2.3.4 Profil de voltage

Sur la figure 1.11, la courbe en rouge représente le potentiel du LiFePO_4 à l'équilibre (courbe thermodynamique). Cette courbe montre la décharge du FePO_4 alors que les ions Li^+ réintègrent le réseau ^[27, 28]. Lorsque la structure est complètement déchargée (elle est sous forme de LiFePO_4), elle est dans sa forme la plus stable thermodynamiquement (*olivine*). Sur la même figure, la courbe en noir montre la décharge lorsqu'un faible courant constant est imposé (courbe cinétique) à travers une pile bouton faite d'une électrode composite de LFP (additifs + matière active) ^[13]. En forçant un courant à travers la pile, la courbe de décharge s'éloigne de sa forme thermodynamique sous l'effet de plusieurs résistances. La polarisation d'activation englobe certaines de ces résistances, comme par exemple celle liée à l'électrolyte (nature du solvant, type de sel, concentration, ect.), celle liée aux électrodes (résistance électronique des additifs et de la matière active) ainsi que celle liée à la surtension émanant du courant imposé ^[7].

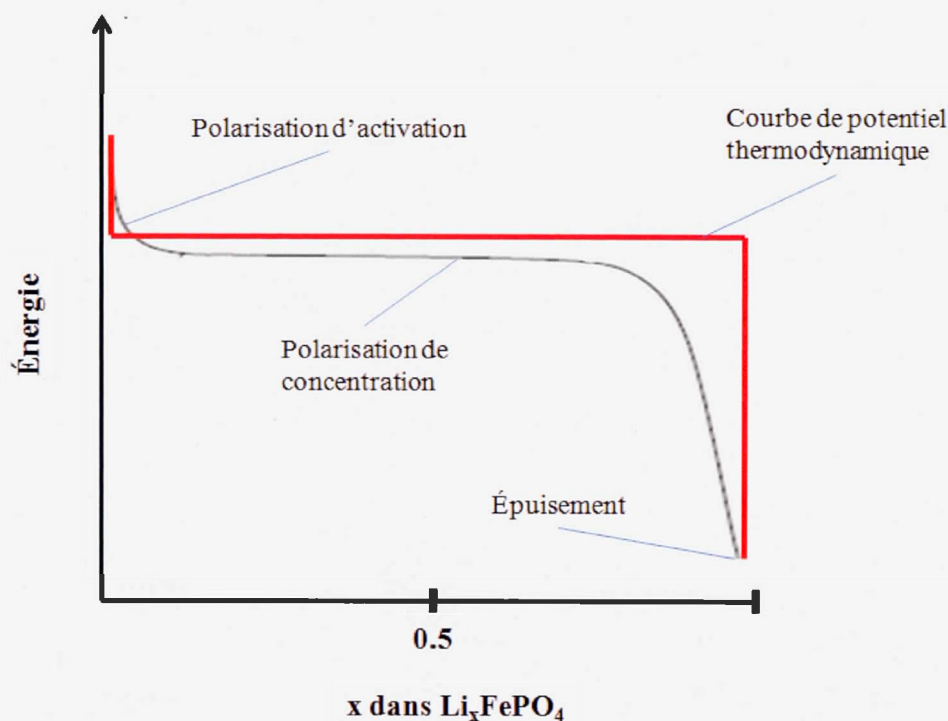


Figure 1.11 Profil de décharge d'une pile Li-ion. En rouge: courbe thermodynamique; en noir, courbe cinétique alors qu'un faible courant est imposé ($C/10$) ^[13, 27, 28].

Une autre résistance importante est liée au changement de concentration dans la pile, au fur et à mesure que le lithium est extrait puis réinséré (appelée polarisation de concentration). Il se forme en fait un gradient de concentration qui oppose une résistance au passage du courant imposé à travers la pile ^[7]. Le plateau observé à la figure 1.11 est dû à l'existence simultanée des deux phases, alors que le potentiel demeure constant, indépendamment du degré d'intercalation des atomes de lithium ^[29]. Par la suite, il y a une chute importante de potentiel liée à l'épuisement du lithium (la conductivité ionique chute drastiquement) et le point où se termine la courbe correspond à la capacité de la pile (à un courant donné) ^[7]. Bref, ce que contient la pile a un impact substantiel sur le profil de décharge et donc, sur les performances de la pile. D'ailleurs, plus la puissance demandée est grande (et donc plus le courant imposé est fort), plus la courbe de décharge s'éloigne de la

courbe thermodynamique (figure 1.12). Les résistances internes sont décuplées, causant une diminution marquée des performances de la pile ^[13].

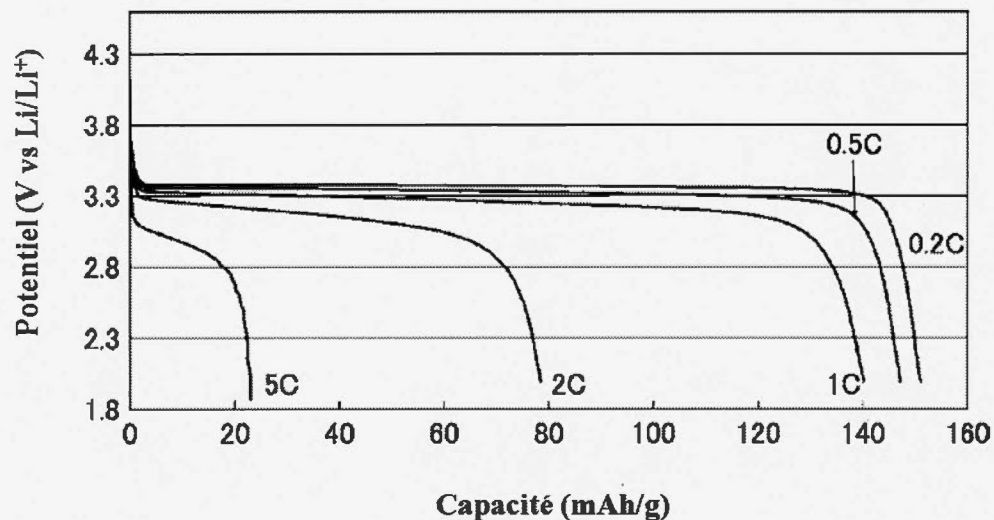


Figure 1.12 Courbes typiques de décharge pour une électrode composite de LiFePO_4 (60 μm d'épaisseur, électrolyte: 1M LiPF_6 dans carbonate d'éthylène/carbonate de diéthyle ratio 3:7) ^[13]; 0.2C = 5 heures; 0.5C = 2 heures; C = 1 heure; 2C = 30 minutes; 5C = 12 minutes ^[13].

La figure 1.12 montre l'effet de l'imposition d'un courant ayant des modules différents sur la courbe de décharge. À titre d'exemple, le courant imposé pour obtenir la courbe 5C est dix fois plus élevé que pour la courbe 0.5C. Les résistances liées à la polarisation d'activation sont visiblement plus grandes (c'est-à-dire que la chute de potentiel est plus importante) sur la courbe 5C que sur la courbe 0.5C. De plus, les résistances reliées au gradient de concentration donnent un plateau déformé et beaucoup moins long. Ainsi, lorsque la vitesse de décharge est augmentée, les ions lithium portent moins de charge (puisque le processus

d'intercalation est forcé cinétiquement) et le potentiel diminue rapidement. La fin du processus pour la courbe 5C est marqué, lui aussi beaucoup plus rapidement ^[13].

En résumé, plus la puissance est augmentée, plus la résistance au transfert de charge et au transfert de masse augmente et moins la pile donne une capacité élevée. Mais qu'en est-il de l'effet des composants sur ces performances ?

1.2.4 Effet des composants sur les performances de la pile Li-ion

La figure 1.13 montre différents modèles de piles Li-ion et leurs composants ^[5]. Chacune de ses composants (ainsi que leurs propriétés) ont une influence importante sur le rendement d'une pile Li-ion.

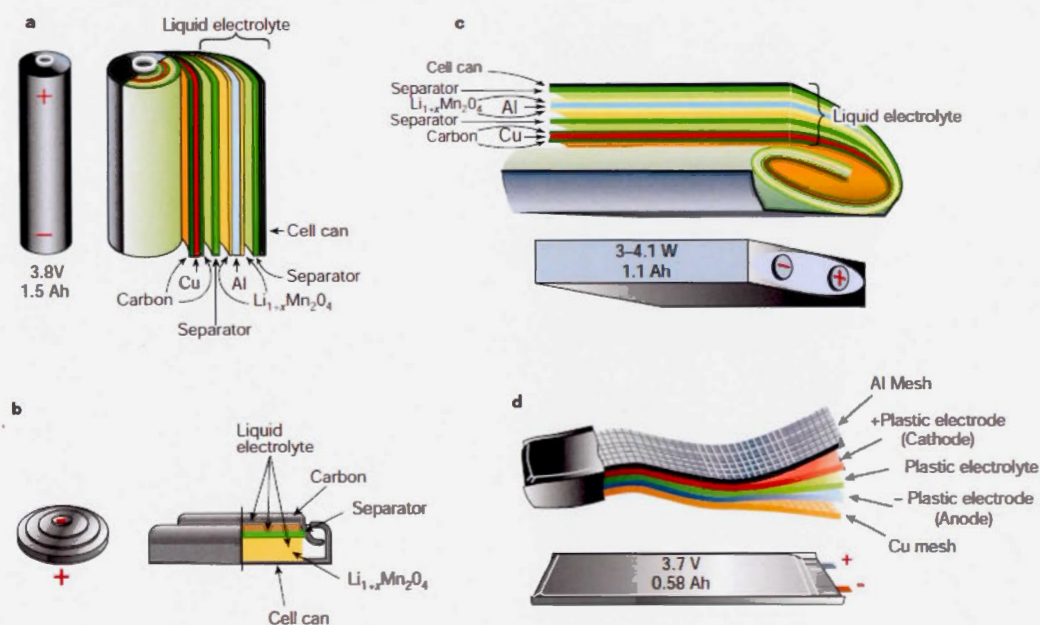


Figure 1.13 Représentation de différentes piles au lithium (a: cylindrique b: bouton c: prismatique d: plate) ^[5].

En effet, la composition de l'électrode (la matière active, le carbone, l'agent liant, etc.) a un impact direct sur l'épaisseur et la densité, qui ont à leur tour une influence marquée sur les performances de la pile Li-ion ^[13]. Une des caractéristiques principales de cette électrode composite est sa porosité: les ions lithium doivent effectivement se déplacer à l'intérieur de l'électrode pour s'insérer dans la structure, alors que pour une électrode non poreuse, les réactions se font à la surface de celle-ci. Le transport du lithium à travers cette électrode est donc de haute importance parce qu'il affecte directement la puissance de la pile Li-ion ^[13, 14]. La figure 1.14 montre l'effet sur la capacité de différentes épaisseurs d'électrodes poreuses à base de LiFePO_4 lorsqu'est imposée une vitesse de décharge de 2C (30 minutes) ^[13].

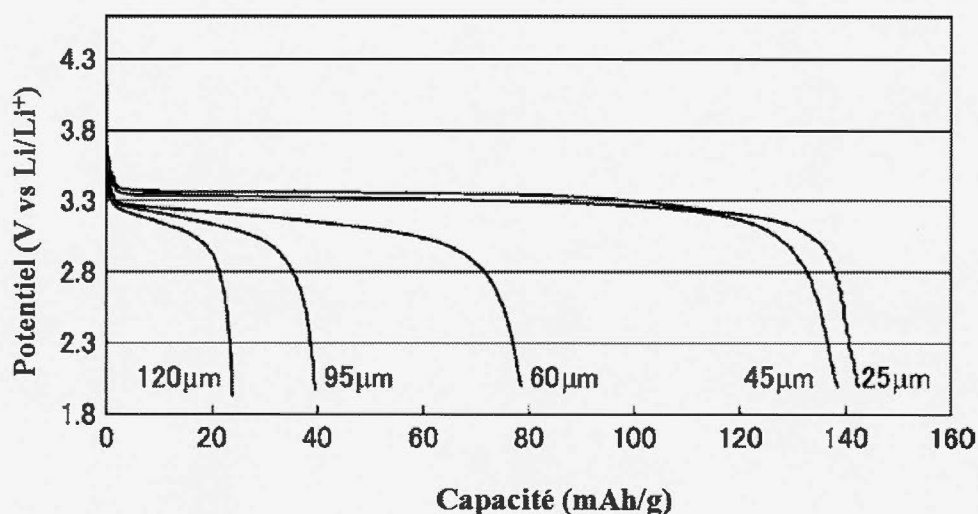


Figure 1.14 Courbes de décharge (vitesse = 2C) d'électrodes de LiFePO_4 ayant différentes épaisseurs. Électrolyte: LiPF_6 1M dans carbonate d'éthylène/carbonate de diéthyle ratio 3:7) ^[13].

Cette figure démontre que la composition et l'épaisseur de l'électrode affectent le transfert de masse (les ions lithium) et le transfert de charge (les électrons) ^[13]. Par exemple, la quantité d'additif de carbone ajoutée lors de la préparation de l'électrode influence la

capacité de la pile lorsque celle-ci est utilisée à haut régime. En effet, comme le LiFePO_4 est un faible conducteur, l'ajout de carbone améliore substantiellement la conductivité, mais affecte aussi (à la baisse) la densité de l'électrode. Cette baisse de densité (conjuguée à une grande surface spécifique de l'électrode) permet à plus d'électrolyte de remplir les pores de l'électrode et facilite donc le transport des cations lithium. L'électrolyte lui-même y joue aussi un rôle, par sa viscosité et sa concentration ^[13].

Bref, les différentes composantes (électrolytes, séparateurs, électrodes) dans lesquelles se déplacent les cations lithium affectent grandement le transport de masse et influencent du même coup les performances de la pile. À haut régime, le transport de masse est probablement le facteur qui limite le plus les performances de la pile et le caractériser devient alors primordial pour améliorer les performances de la pile Li-ion ^[15].

1.2.4.1 Tortuosité

Pour caractériser la structure d'une membrane poreuse (par exemple un séparateur en polypropylène ou une électrode), le paramètre de *tortuosité* (τ) peut être utilisé. La tortuosité mesure le chemin de conduction qu'empruntent les ions à travers la membrane et renseigne sur l'état du réseau de canalisations créé par la disposition des molécules constituant la membrane (figure 1.15)^[14, 20].

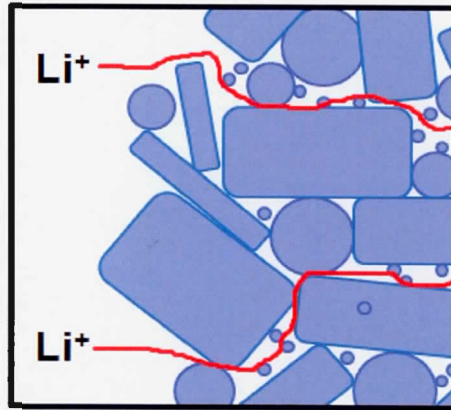


Figure 1.15 Schématisation du chemin emprunté par des cations lithium dans une membrane poreuse composée de plusieurs particules de tailles et de formes différentes.

Dans le cas d'une pile Li-ion, les structures poreuses (électrodes ou séparateurs) sont mouillées d'électrolyte. Par conséquent, la définition mathématique donnée à la tortuosité prend la forme décrite par l'équation 1.6, où D représente le coefficient de diffusion intrinsèque d'une espèce donnée (son coefficient de diffusion dans l'électrolyte, cm^2/s), D_{eff} représente le coefficient de diffusion à travers la membrane (imbibée d'électrolyte, cm^2/s) pour cette même espèce, et ε représente la porosité du matériau. ^[14, 20]

$$\tau = \frac{D\varepsilon}{D_{\text{eff}}} \quad (1.6)$$

La tortuosité peut donc prendre des valeurs théoriquement situées entre 1 et l'infini car, si la membrane est constituée de canaux droits, rectilignes et parallèles (donc d'une porosité de 1), le coefficient de diffusion effectif sera de même valeur que le coefficient de diffusion intrinsèque et par conséquent, $\tau = 1$ (figure 1.16a). À l'inverse, si le chemin de conduction est complètement bloqué, la valeur du coefficient de diffusion apparent tendra plutôt vers 0 et par conséquent, $\tau \rightarrow \infty$ (figure 1.16b) ^[14].



Figure 1.16 Schématisation des deux valeurs extrêmes que peut prendre la tortuosité d'une membrane imbibée d'électrolyte: a) réseau de canaux rectilignes et parallèles; b) réseau complètement bloqué.

Le coefficient de diffusion effectif est la valeur mesurée macroscopiquement et celle-ci dépend du système, donc de la nature du solvant, de la température, de la taille des ions et des contre-ions, de la tortuosité des matériaux et ainsi de suite. D est la valeur du coefficient de diffusion pour lequel il n'y a aucune tortuosité (réseau conducteur uniforme et parallèle au déplacement des ions) et pour lequel le matériau possède une porosité de 1. Il représente ici le coefficient de diffusion dans l'électrolyte.

La tortuosité peut tout aussi bien s'exprimer en fonction des conductivités ioniques, de sorte que

$$\tau = \frac{\kappa \varepsilon}{\kappa_{eff}} \quad (1.7)$$

où κ est la conductivité ionique intrinsèque (mS/cm) et κ_{eff} est la conductivité ionique effective (mS/cm). Certains chercheurs utilisent τ comme un paramètre ajustable (ou même comme une fonction de la porosité ε)^[15, 20] afin de simplifier la complexité liée à la nature et à la distribution de la taille des particules de chacun des matériaux qui composent les

électrodes poreuses. La relation de Bruggeman peut être utilisée pour la détermination de conductivités ioniques effectives ^[14, 15, 20].

$$\kappa_{eff} = \kappa \varepsilon^\alpha \quad (1.8)$$

où α est l'exposant de Bruggeman. De même, cette équation peut-être réécrite de la manière suivante ^[14].

$$\tau = \varepsilon^{1-\alpha} \quad (1.9)$$

Souvent, pour les simulations reliées au domaine des piles, la valeur de 1.5 est utilisée pour le paramètre α . Cependant, celui-ci est déterminé en fonction de particules sphériques monodispersées, alors que les électrodes poreuses utilisées dans les piles Li-ion sont loin de refléter une telle distribution de forme et de taille de particules ^[14, 15]. Patel et *al.* ont d'ailleurs évalué la valeur de α pour plusieurs membranes poreuses (séparateur et électrodes) ^[15]. Les valeurs obtenues par simulation mathématique de ces systèmes poreux révèlent des différences importantes, notamment pour les séparateurs. La valeur de α dépend donc énormément du système étudié et doit être choisie ou mesurée avec soin ^[15].

La caractérisation du transport de masse dans une pile Li-ion passe inévitablement par la caractérisation du chemin emprunté par les ions Li^+ à travers chacune des composantes de la piles. Son effet sur les performances (notamment la puissance) est de haute importance, surtout lorsque l'amélioration des piles est liée de façon si directe à l'industrie et au développement de nouvelles applications.

1.3 Perspectives pour le futur des systèmes de stockage électrochimique

À l'horizon, les systèmes de stockage électrochimique deviennent de plus en plus indispensables, soit en raison des besoins immédiats en énergie et en stockage, soit en raison des futurs projets déjà mis en chantier par la communauté scientifique. Les caractéristiques des ces systèmes de stockage devraient cibler (et ciblent déjà) une durabilité élevée, un faible

coût, des dispositifs sécuritaires ainsi qu'une densité de puissance et d'énergie élevée. De plus, les composantes devraient être faciles à fabriquer et à se procurer, tout en possédant une faible toxicité pour l'humain. Pour des systèmes plus sophistiqués, comme par exemple les voitures électriques, les accumulateurs devraient être faciles à installer et simples d'entretien, en plus d'être accessibles, à de faibles coûts d'acquisition et de maintenance ^[6].

Bien-sûr, toutes ces exigences sont difficiles à satisfaire dans le même système de stockage électrochimique, mais quelques-unes sont relativement indispensables au développement de nouvelles technologies. En reprenant l'exemple précédent des voitures électriques, la principale difficulté est d'obtenir un système de stockage électrochimique combinant sécurité, accessibilité, durabilité, grande densité énergétique et grande densité de puissance. Par contre, l'élimination des réactions chimiques parasites, l'amélioration des contacts électroniques entre les particules du matériau actif et le collecteur de courant, la diminution (ou l'élimination) du changement de volume lors de l'insertion/désinsertion et l'amélioration du transport de masse à travers les composantes de la pile sont quelques exemples des défis (et des solutions!) qui attendent les chercheurs au détour de la popularisation du véhicule électrique ^[2].

1.4 Objectif

L'objectif de ce travail est de développer deux techniques électrochimiques permettant la mesure du coefficient de diffusion effectif et la détermination de la tortuosité dans chacune des composantes d'une pile Li-ion (électrolyte, séparateur et électrode composite).

1.4.1 Moyens pour rencontrer l'objectif

L'une des techniques repose sur l'utilisation de la diffusion, alors que sont minimisés les modes de convection et de migration (ces termes seront définis et précisés au chapitre suivant). La difficulté de cette approche est qu'un modèle mathématique sera nécessaire afin d'évaluer D_{eff} . La seconde technique se base sur la migration en minimisant les impacts de la

convection et la diffusion. Il est alors possible de mesurer directement D_{eff} . La valeur de D_{eff} recherchée ici est reliée au passage des ions lithium à travers l'ensemble de l'électrode (matière active, additifs, liant et électrolyte liquide qui remplit les espaces vides). La détermination des coefficients de diffusion permettra d'évaluer le paramètre de tortuosité, afin de caractériser le chemin de conduction emprunté par les cations lithium. Ces deux techniques nécessitent la fabrication et l'utilisation d'électrode sans collecteur de courant.

Ces systèmes devront être simples et suffisamment précis pour permettre l'utilisation des données expérimentales comme intrants dans la simulation complète du transport de masse dans une pile Li-ion. En première partie du chapitre 2, les différentes méthodes existantes pour l'analyse du transport de masse seront exposées. Dans un second temps, les deux techniques qui seront utilisées afin de mesurer D_{eff} seront explicitement exposées.

CHAPITRE II

MÉTHODE D'ANALYSE DU TRANSPORT DE MASSE

Plusieurs méthodes permettent l'analyse du transport de masse dans les systèmes électrochimiques. Elles possèdent toutes leurs avantages comparatifs, mais aussi leurs défauts qui les rendent désuètes dans des situations bien précises. D'abord, il est utile de définir adéquatement les équations qui caractérisent le transport de masse.

2.1 Transport de masse

Le transport de masse se définit comme étant le mouvement de matière d'un endroit à un autre dans la solution. L'origine de ce mouvement peut provenir de différentes sources: il peut s'agir d'une différence de potentiel chimique ou électrique, ou du mouvement d'un élément de volume de solution ^[30]. La compréhension de ce transfert de matière, ainsi que l'identification de son origine, est capitale pour l'analyse de la plupart des systèmes électrochimiques. Dans une pile Li-ion, ce transport de masse caractérise généralement le mouvement des ions Li^+ qui, comme vu précédemment, voyagent d'une électrode à l'autre, à travers l'électrolyte et le séparateur, assurant ainsi la fermeture du circuit.

D'une manière générale, le transport de masse à la surface d'une électrode est décrit mathématiquement par l'équation de Nernst-Planck (équation 2.1) qui, exprimée pour un transport unidimensionnel selon l'axe des x , prend la forme de l'équation 2.2 ^[30]:

$$J_i = -D_i \nabla C_i - u_i C_i \nabla \phi + C_i v \quad (2.1)$$

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - u_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (2.2)$$

où $J_i(x)$ est le flux des espèces i ($\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) à l'endroit x , D_i est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $\partial C_i(x)/\partial x$ est le gradient de concentration à l'endroit x , u_i est la mobilité des espèces i ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), C_i est la concentration des espèces i (mol cm^{-3}), $\partial \phi(x)/\partial x$ est le gradient de potentiel et $v(x)$ est la vitesse d'un élément de volume le long de l'axe des x (cm/s). Le flux de matière représente le nombre de moles d'une espèce i qui, chaque seconde, dépassent une aire donnée, à un endroit donné. Les trois termes de droite de l'équation 2.2 représentent les trois modes de transport de masse, soit respectivement la diffusion, la migration et la convection ^[30]. Ces modes seront abordés à la section suivante.

2.1.1 Modes de transports de masse

La diffusion est définie comme étant le mouvement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de concentration (gradient de potentiel chimique). Elle décrit la tendance naturelle d'un système à homogénéiser les différentes concentrations d'espèces chimiques dudit système; celle-ci est déterminée par le gradient de concentration de l'espèce qui diffuse, ainsi que par le temps. La vitesse à laquelle une région perd ou gagne des molécules est proportionnelle à l'inhomogénéité spatiale de la concentration dans cette région. Le coefficient de diffusion est une valeur qui dépend donc du système et, par conséquent, de la concentration, de la température, etc ^[31]. La première loi de Fick (équation 2.3) stipule que le flux de matière (en fonction de la distance x et du temps t) est proportionnel au gradient de concentration et au coefficient de diffusion. Le signe négatif de cette équation provient du fait que la direction du flux de matière s'oppose à la direction de l'augmentation du gradient de concentration ^[30].

$$J_i(x, t) = -D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \quad (2.3)$$

La migration décrit le mouvement d'une espèce chargée sous l'influence d'un champ électrique (ou gradient de potentiel électrique). En d'autres mots, sous l'imposition d'une

différence de potentiel, les ions en solution se déplacent (selon leur mobilité u) vers une des électrodes ^[30]. Le flux de matière est alors donné par:

$$J_i(x) = -u_i C_i \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \quad (2.4)$$

Cette équation présente un des termes de droite de l'équation 2.2. La mobilité u est liée au coefficient de diffusion par l'équation d'Einstein-Smoluchowski (équation 2.5) et l'équation de migration peut alors prendre la forme de l'équation 2.6 ^[30].

$$u_i = \frac{|z_i| F D_i}{RT} \quad (2.5)$$

$$J_i(x) = -\frac{|z_i| F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \quad (2.6)$$

où z_i est la charge de l'ion i , F est la constante de Faraday (96 485 C mol⁻¹), R est la constante des gaz parfaits (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) et T est la température (K) ^[30].

Le troisième et dernier mode de transport de masse est appelé convection. Il s'agit d'un mouvement de masse issu d'un gradient de densité qui peut être provoqué, par exemple, par un changement de température (convection dite *naturelle*). En effet, la masse volumique d'un groupe de molécules est reliée à la température : lorsqu'un volume donné de solution est à une température plus élevée, sa masse volumique est plus faible, donc ce volume est moins dense. Celui-ci se déplace vers le haut, tandis que le phénomène inverse se produit pour un volume de solution plus froid, opérant un déplacement vers le bas ^[30]. Ce mouvement convectif est donc un autre aspect du transport de masse à l'intérieur des systèmes électrochimiques. Dans l'équation 2.2, le terme de convection est situé à l'extrême droite. Il existe aussi une convection dite *forcée*, dans le cas où une circulation artificielle est provoquée par une pompe ou une turbine, par exemple ^[30].

Tous ces modes de transport de masse sont susceptibles de contribuer au mouvement des ions en solution et rendent du même coup l'analyse de ce transport de masse très

complexe. Il est d'ailleurs courant de rencontrer des systèmes qui sont élaborés de sorte à minimiser l'apport d'un ou deux modes de transport de masse. Par exemple, l'ajout en forte concentration d'un électrolyte support (électrochimiquement inactif) permet généralement de négliger la contribution de la migration, alors que la convection peut être minimisée en évitant toute agitation ou vibration ^[30].

2.2 Méthodes pour l'analyse du transport de masse

Il existe plusieurs moyens d'évaluer le transport de masse dans un système électrochimique et la technique utilisée dépend fortement du type de système étudié. Quelques unes seront présentées ici afin de démystifier pourquoi elles s'appliquent mal à l'objectif décrit précédemment, alors que les sections suivantes présenteront les techniques de mesures utilisées pour rencontrer l'objectif principal de ce mémoire.

2.2.1 Voltamétrie

Il s'agit d'une technique versatile permettant d'étudier le comportement d'espèces électrochimiquement actives. À partir d'un système à trois électrodes (figure 2.1), une plage de potentiel prédéterminée est balayée (à vitesse constante) et la variation du courant est enregistrée. Le potentiel de l'électrode de travail (par rapport à l'électrode de référence) est varié cycliquement afin d'observer et d'étudier certaines réaction d'électrodes (formation d'une double couche ionique à la surface de l'électrode, par exemple). La *voltamétrie à balayage linéaire* (linear sweep voltammetry, LSV) permet donc une lecture du courant (et du courant inverse) en fonction du potentiel afin d'obtenir des mesures sur un voltamogramme ^[30]. Cette technique, plutôt qualitative que quantitative, s'est avérée extrêmement populaire dans l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques ^[30].

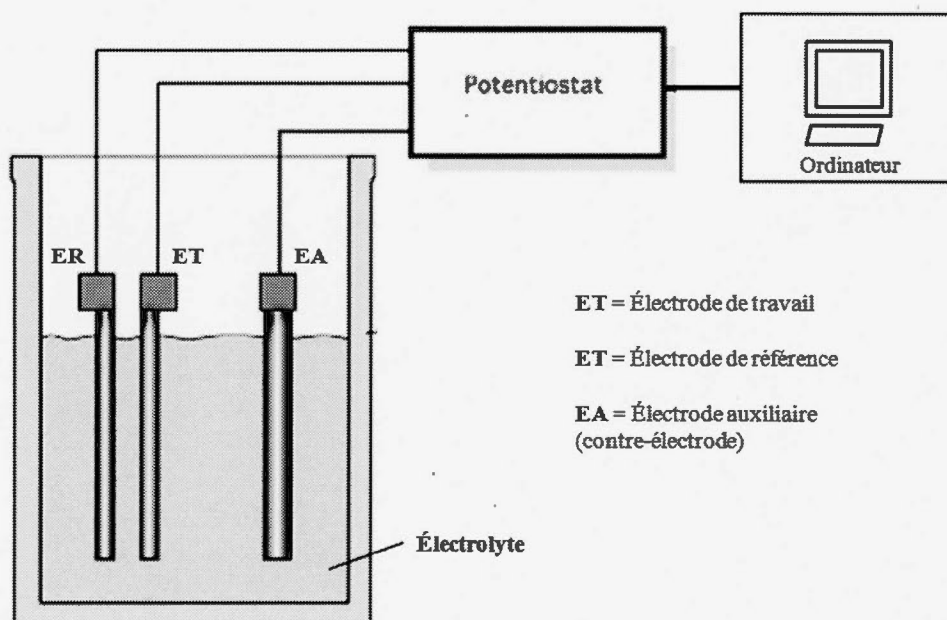


Figure 2.1 Cellule électrochimique à trois électrodes.

Pour un système réversible, avec l'aide de l'équation de Nernst (équation 2.8), un VC permet d'obtenir, en plus d'information qualitatives, les concentrations des espèces oxydées et réduites, le coefficient de diffusion d'une espèce électrochimique et, selon les variables connues propres au système étudié, l'aire d'une électrode (et donc son rayon). Pour les systèmes irréversibles, la VC permet seulement d'obtenir des évaluations qualitatives, mais d'une utilité bien réelle. La forme de la courbe de VC est modelée selon plusieurs facteurs, tels que la forme, la taille et la surface immergée des électrodes, la vitesse de balayage, le nombre d'électrons en jeu dans le système électrochimique, le solvant, etc ^[32]. La figure 2.2 montre le voltamogramme cyclique du ferricyanure de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 6.0mM) dans une solution 1M de nitrate de potassium (KNO_3) ^[33]. Il s'agit d'un système réversible utilisé, entre autre, pour calibrer les électrodes et son voltamogramme typique permet de comprendre facilement les réactions en jeu.

À la figure 2.2, le potentiel de départ est 0.8V (point *a*) et le balayage se poursuit vers les potentiels négatifs. Lorsque le potentiel atteint une valeur suffisamment négative pour la réduction des espèces en solution, on observe un courant faradique cathodique (point *b*) indiquant qu'effectivement, ce processus de réduction se déroule à l'électrode ^[32, 33].

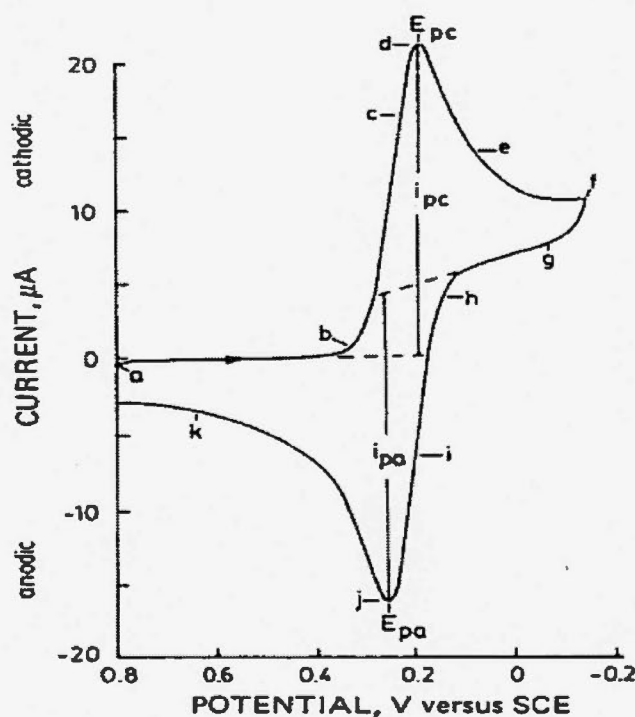


Figure 2.2 Voltamogramme cyclique de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans 1 M KNO_3 . Balayage initié à 0.8 V dans la direction négative du potentiel. Électrode de platine de surface = 2.54 cm^2 .

Les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ diffusent vers l'électrode négative (l'électrode de travail) et le courant augmente rapidement, jusqu'à ce que la concentration de ces ions à la surface de l'électrode devienne faible. C'est ce qui cause le pic de courant au point (*d*). Le courant diminue par la suite, au fur et à mesure que la concentration en ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ diminue elle

aussi, dû à sa conversion en espèce réduite $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Par la suite, au point (f), la direction du balayage est inversée et le potentiel commence à augmenter vers les valeurs positives. Lorsque le potentiel est suffisamment positif, l'électrode devient oxydante: elle oxyde donc les espèces présentes près de l'électrode, soit l'espèce $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [33].

À partir du voltamogramme, il est possible d'identifier certains paramètres permettant le calcul et l'évaluation du coefficient de diffusion des espèces électroactives. Les courants de pic cathodique (i_{pc}) et anodique (i_{pa}) sont reliés à l'état du système par certaines variables contrôlées par l'opérateur [32, 33]. En effet, en imposant une vitesse de balayage donnée, tout en connaissant la concentration initiale et la surface de l'électrode, il est possible d'identifier D à l'aide de l'expression suivante [30, 33]:

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_i^{1/2} C_i^* v^{1/2} \quad (2.7)$$

où i_p est le courant de pic (A), A est la surface de l'électrode (cm^2), et v la vitesse de balayage (V s^{-1}). Cette équation découle d'abord de l'assomption stipulant qu'à la surface de l'électrode, la cinétique de transfert de charge est très rapide et que le potentiel est gouverné par la loi de Nernst: [30].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o(0,t)}{C_r(0,t)} \quad (2.8)$$

où E est la différence de potentiel mesurée (V), E^0 est le potentiel standard (V) et C_o et C_r sont les concentrations (mol cm^{-3}) des espèces respectivement oxydées et réduites. À cela s'ajoute le fait que le système est contrôlé par la diffusion et donc la deuxième loi de Fick (équation 2.10), combinée au modèle de la diffusion semi-infinie, permet finalement d'obtenir l'équation 2.7 [30].

La voltamétrie cyclique permet, entre autre chose, de vérifier la fenêtre de potentiel d'un solvant, de connaître la concentration d'une espèce électroactive, d'évaluer la capacité de la double couche (dans le cas d'une étude des processus capacitifs) et d'identifier le meilleur matériau d'électrode pour une expérience donnée. Il est par contre difficile d'appliquer cette

technique à l'étude du transport de masse à l'intérieur d'une pile Li-ion. Le problème réside dans le fait que le coefficient de diffusion donnera une valeur « moyenne » des diffusions dans l'électrolyte, le séparateur et le matériau d'électrode. Par conséquent, il est difficile de bien définir la mesure obtenue sur une pile Li-ion à partir d'une telle méthode.

2.2.2 PITT et GITT

Les techniques de titration intermittante potentiostatique et galvanostatique (*potentiostatic and galvanostatic intermitant titration techniques*, PITT et GITT) permettent l'évaluation de plusieurs paramètres thermodynamiques et cinétiques. Pour une pile Li-ion, la détermination du coefficient de diffusion dans une électrode constituée d'un matériau d'insertion (matériel actif) est importante car elle affecte la densité de puissance que la pile peut donner ^[34].

À partir d'une pile Li-ion, où l'électrode positive est un matériau d'insertion et l'électrode négative est faite de lithium métallique, la procédure de mesures GITT consiste en une série d'impulsions de courant, chacune d'elle suivie d'une période de relaxation (période où aucun courant ne passe). Les courants sont d'abord positifs, puis de polarité inverse. Ainsi, la pile Li-ion est donc chargée par pulsations successives, puis déchargée de la même façon. Chaque étape consiste donc en l'imposition d'un courant (10 minutes, par exemple), suivie d'une relaxation d'un temps généralement plus long. La nécessité d'obtenir une faible différence de potentiel entre chaque étape oblige à n'utiliser que de faibles courants (l'équivalent d'une charge/décharge de 10 heures, $C/10$) ^[34]. La figure 2.3 montre un exemple de mesures GITT effectuées sur une cellule électrochimique ayant comme électrode positive une cathode de LiFePO_4 ^[35].

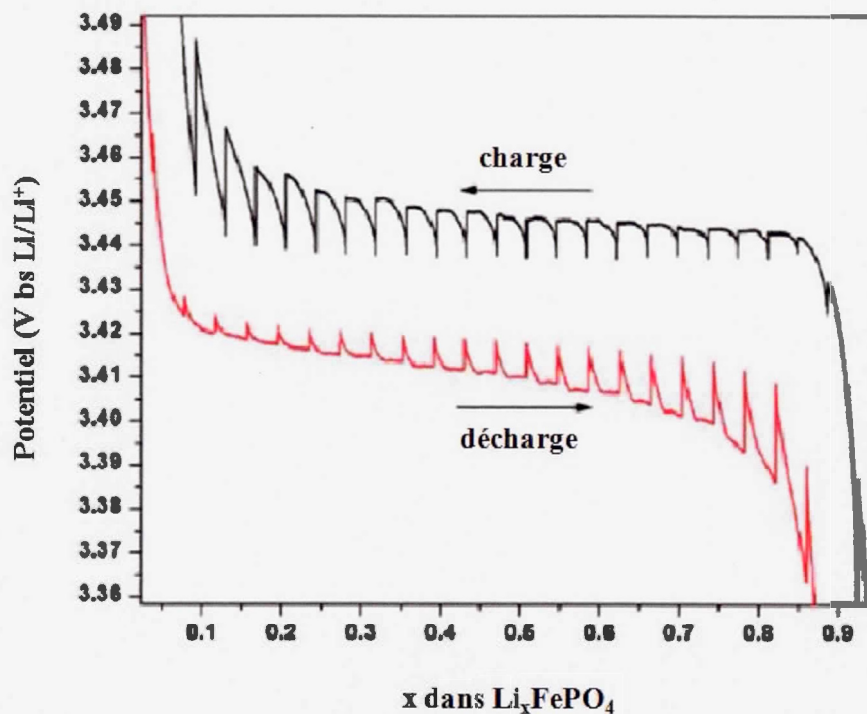


Figure 2.3 Courbes de charge/décharge obtenues par mesures GITT d'une électrode composite (additif carboné et agent liant) de LiFePO_4 .

À partir de ces données et du modèle de diffusion semi-infinie (Cottrell), il est possible d'évaluer un coefficient de diffusion moyen, c'est-à-dire une valeur découlant de la combinaison des conductivités ioniques mesurées dans l'électrolyte, le séparateur, l'électrode, et à l'intérieur de la particule de LiFePO_4 ^[35].

Les mesures PITT utilisent plutôt des impulsions de différence de potentiel, appliquées pendant plusieurs minutes, elles aussi suivies par une période de relaxation de même durée. Au bout de la charge, la différence de potentiel est inversée et la pile est déchargée. Les différences de potentiel imposées à chaque étape augmentent (charge) ou diminuent (décharge) d'une faible valeur (0.02V, par exemple) de manière à créer un faible changement de courant. Le développement de la méthode PITT est basé sur quelques hypothèses de départ concernant le système électrochimique étudié ^[36].

- seule une espèce diffuse à l'intérieur du système et le coefficient de diffusion est constant sur la fenêtre de potentiel appliqué;
- la diffusion se produit dans la dimension la plus étroite d'une électrode ayant une géométrie planaire;
- aucune résistance de réaction à l'interface électrolyte-électrode;
- aucune transformation de phase reliée cinétiquement.

Appliquer cette méthode à l'étude de piles Li-ion devient alors hasardeuse, car beaucoup des caractéristiques structurales et électrochimiques de ces piles diffèrent des bases théoriques de la méthode. Sinon, plusieurs modifications doivent être apportées ^[35, 37].

Les mesures GITT et PITT permettent finalement d'observer l'insertion et la désinsertion des ions lithium dans le matériau actif. Cette série d'étapes permet ainsi d'obtenir l'information nécessaire à la détermination d'un coefficient de diffusion moyen, celui-ci incorporant les contributions de la diffusion dans l'électrolyte, dans le séparateur et dans le matériau actif. Également, les différences de potentiel mesurées incorporent, les différentes résistances internes de la pile. Bref, dans le cadre d'un projet où la détermination du coefficient de diffusion effectif dans chaque composante est l'objectif à atteindre, les mesures PITT et GITT semblent inadéquates.

2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le principe de cette technique repose essentiellement sur la faible perturbation d'un système électrochimique induite par l'application d'une différence de potentiel (ou d'un courant) sinusoïdale. L'analyse se fait en observant l'impact de cette application de potentiel sur la réponse en courant (ou en potentiel, selon le signal imposé au départ) ^[30]. Cet impact se mesure en amplitude et en déphasage et donne accès, au final, à plusieurs informations, telles que la résistance ou la capacitance. L'avantage à utiliser ces faibles perturbations réside dans le fait que la relation courant-potentiel est souvent linéaire lors de l'application d'une faible surtension. Partant du fait que la plupart des systèmes électrochimiques mettent en branle un ensemble complexe de réactions chimiques et de transport de matière (gouverné par des lois

cinétiques), la technique de SIE simplifie l'étude du système électrochimique en limitant le déséquilibre imposé à ce système. L'équilibre est donc minimalement déstabilisé, afin de permettre l'obtention d'une relation linéaire entre le courant et la différence de potentiel, facilitant ainsi la comparaison des données avec un modèle ou avec d'autres mesures expérimentale. La méthode est dite "spectroscopique" parce qu'une large gamme de fréquences est balayée lors des mesures. La théorie sur laquelle est échaudée la technique de SIE étant très complexe, elle dépasse le cadre de ce texte. Malgré tout, cette méthode est fréquemment utilisée et par conséquent, cette section présentera de manière générale quelques applications simples de la SIE qui permettront de mieux saisir la technique ^[30].

La SIE demande la détermination d'un "circuit équivalent", c'est-à-dire un ensemble de résistances et de condensateurs reliés entre eux, émulant le système électrochimique étudié et permettant la détermination de certains paramètres reliés à ce système. Un simple système capacitif (non faradique) comme, par exemple, une électrode supercapacitive plongée dans un électrolyte, aurait le circuit équivalent illustré à la figure 2.4a ^[30]. Ce système serait par ailleurs mieux décrit par l'ajout d'une résistance de fuite émulant la résistance au transfert de charge de certains systèmes de stockage électrochimique (figure 2.4b) ^[30]. Une pile, avec ces processus faradiques, est représentée par le système équivalent montré à la figure 2.4c ^[30]. Les résistances au transfert de charge (R_{TC} , aussi notée R_F) et au transfert de masse (W) y sont représentées en série.

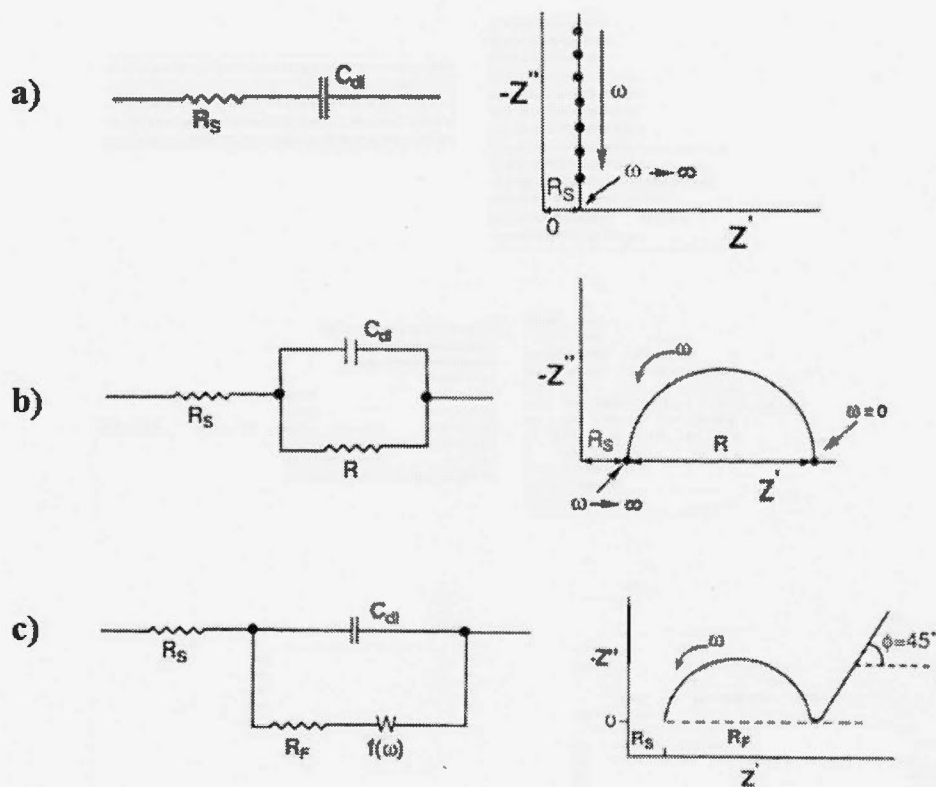


Figure 2.4 Quelques circuits équivalents (gauche) et leurs signaux obtenus par SIE (droite). L'abscisse est représenté par Z' , l'impédance réelle, tandis que l'impédance imaginaire ($-Z''$) est représentée par l'axe des ordonnées. La variable ω représente la fréquence.

a) capacité de la double couche (C_{dl}) avec une résistance en série (résistance de la solution, R_s); b) ajout d'une résistance R en parallèle (résistance de fuite, par exemple); c) cas d'un système faradique où R_F représente la résistance au transfert de charge (R_{TC}) et W représente la résistance au transfert de masse (impédance de Warburg) ^[30].

La figure 2.5 montre un diagramme de Nyquist (qui est un gros plan de la partie droite de la figure 2.4c) présentant les processus faradiques intervenant dans une pile. La partie sous contrôle cinétique est clairement séparée de la partie contrôlée par le transport de masse et la SIE permet alors de les analyser séparément ^[30]. Cette séparation permet, au final, d'associer un processus en particulier à un résultat expérimental donné.

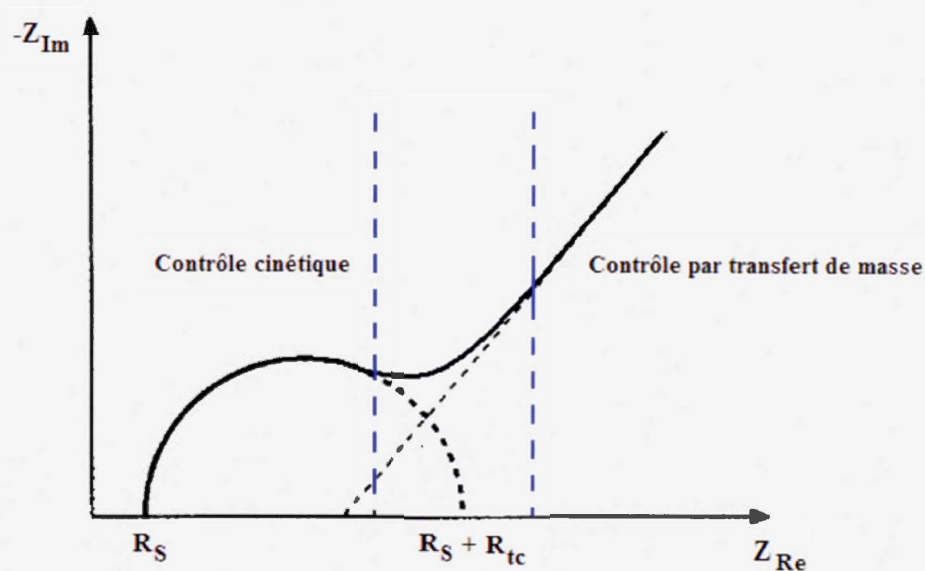


Figure 2.5 Diagramme de Nyquist d'un système faradique.

Dans le cas réel d'une pile Li-ion, il en va tout autrement. Tel que mentionné précédemment, le fait que les réactions électrochimiques n'aient pas lieu à la surface de l'électrode, mais à l'intérieur (du fait de sa porosité), complique beaucoup l'analyse de données obtenues par SIE. L'analyse du transport de masse à l'intérieur d'une électrode poreuse (la mesure de la conductivité ionique exempte de toute composante électronique) est alors difficile parce que l'électrode est justement un conducteur électronique. Le coefficient de diffusion mesuré par SIE serait alors composé de cette partie "électronique" ^[14]. Dans le cas d'une membrane isolante (comme un séparateur) n'ayant aucune conductivité électronique, il serait alors possible de mesurer un coefficient de diffusion. Il faut toutefois minimiser certaines contributions liées aux différents modes de transport de masse. Par

exemple, en mesurant à haute fréquence, il est possible de s'assurer qu'il n'y ait aucun gradient de concentration (concentration constante) ^[14].

Les deux prochaines sections présenteront les deux techniques d'analyses du transport de masse qui seront utilisées dans ce mémoire.

2.2.4 Mesures strictement par diffusion

Une mesure effectuée strictement par diffusion demande l'élimination des contributions convectives et migratoires au transport de masse. La partie convective peut être minimisée en stabilisant les variations de températures, ainsi qu'en minimisant les vibrations. Pour éliminer la migration, il suffit de couper tout champ électrique pouvant faire migrer les ions. Dans le cas des piles Li-ion, la détermination du coefficient de diffusion à travers un média poreux (électrolytes, séparateurs, électrodes) peut s'effectuer par une mesure appelée *polarisation-interruption*. Celle-ci consiste à créer un gradient de concentration en appliquant un courant (la différence de potentiel ainsi créée fait migrer les ions) puis, dans un second temps, à couper le courant (interruption) et laisser la pile relaxer tout en enregistrant la différence de potentiel. Celle-ci diminuera jusqu'à atteindre la différence de potentiel initial, soit celle en circuit ouvert. Ceci est très similaire à la technique GITT sauf que les électrodes utilisées ici sont poreuses. La vitesse à laquelle le système se rééquilibre est directement liée au coefficient de diffusion des espèces présentes en solution ^[14]. Dans une pile Li-ion, cependant, cela se complique un peu parce que la concentration des espèces, à un moment donné et à un lieu donné, est difficile à évaluer et il faut souvent recourir à un modèle mathématique pour connaître l'ampleur du gradient de concentration à la surface de l'électrode.

2.2.4.1 Modèle mathématique basé sur la diffusion

La simulation mathématique d'un système électrochimique implique de considérer la solution électrolytique comme une série de petits volumes discrets (figure 2.6) ^[30]. À

l'intérieur de ces petites boîtes, la concentration est considérée comme étant uniforme et homogène, mais elle peut varier d'un volume à l'autre. Pour une pile Li-ion, où la diffusion ne s'effectue qu'à une dimension (1D), chaque petite boîte sera d'une taille Δx . Cette valeur est considérée comme une variable du modèle, mais elle doit tout de même être choisie en fonction de plusieurs éléments, car elle influence grandement la résolution du modèle.

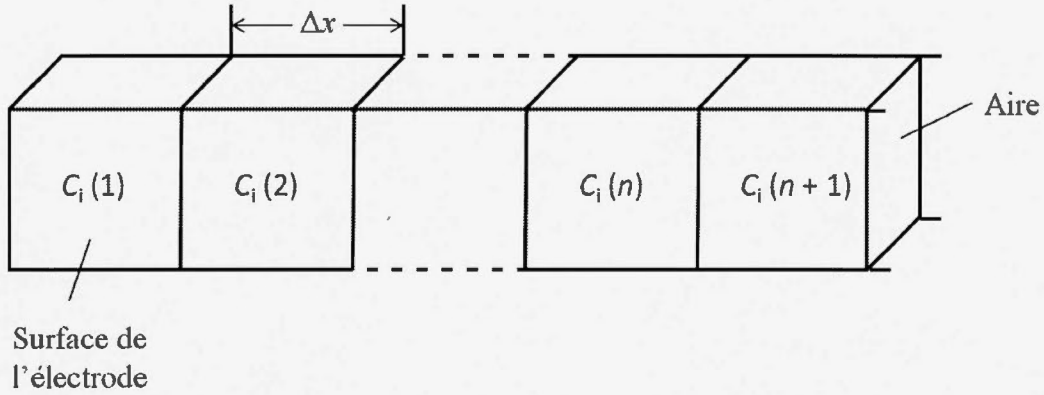


Figure 2.6 Modèle discret d'une solution adjacente à une électrode ^[30]. Chaque petite boîte possède une longueur Δx et contient un petit volume de solution contenant les ions i à la concentration C .

Pour modéliser l'évolution du système, il est nécessaire que le temps soit aussi découpé en petite portion Δt . De cette façon, la simulation décrit les changements que les processus impliqués font subir au modèle lors de cet intervalle de temps Δt ^[30]. Comme il s'agit strictement de diffusion, la totalité du transport de masse est défini par ce mode en particulier. Pour obtenir une équation qui permette d'évaluer la concentration des ions Li^+ dans une petite boîte à un temps Δt , il faudra d'abord considérer la première loi de Fick (équation 2.3) ^[30]. Lorsque qu'il est considéré de petits volumes discrets à une dimension (Δx), cette loi devient:

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{[C_i(x+\Delta x,t) - C_i(x,t)]}{\Delta x} \quad (2.9)$$

Le flux est alors proportionnel à la variation de la concentration entre deux petites boîtes de taille Δx (figure 2.7) ^[30].

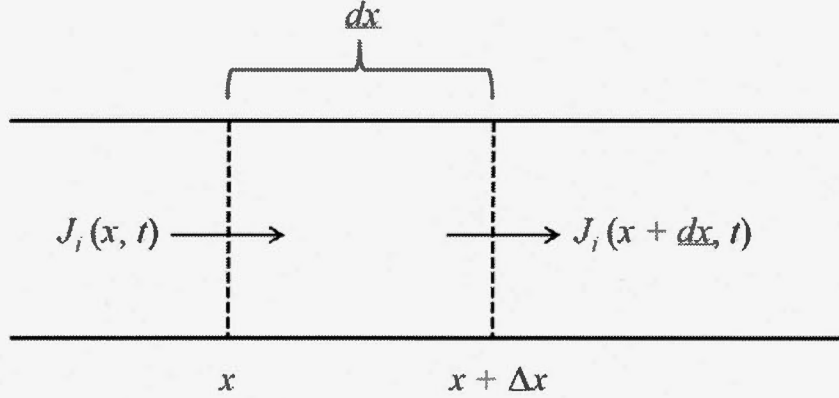


Figure 2.7 Flux de matière entrant et sortant d'un petit volume de solution.

Il faut par la suite considérer la deuxième loi de Fick (équation 2.10) ^[30]. Celle-ci montre le lien entre le changement de concentration et le temps. Considérant une fois de plus de petites boîtes discrètes de largeur Δx ainsi qu'un intervalle de temps Δt , l'expression devient celle montrée par l'équation 2.11 ^[30].

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad (2.10)$$

$$\frac{C(x, t + \Delta t) - C(x, t)}{\Delta t} = \frac{J(x + \Delta x / 2, t) - J(x - \Delta x / 2, t)}{\Delta x} \quad (2.11)$$

En substituant les flux donné par l'équation 2.9 dans l'équation 2.11, il apparaît une expression mathématique permettant de simuler la variation de la concentration d'une petite boîte à l'autre et ce, pour chaque intervalle de temps Δt (équation 2.12) ^[30].

$$C(x, t + \Delta t) = C(x, t) + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} [C(x + \Delta x, t) - 2C(x, t) + C(x - \Delta x, t)] \quad (2.12)$$

À l'aide de cette nouvelle équation, il est possible d'évaluer la concentration d'une boîte à un temps $t + \Delta t$ (montrée par $C(x, t + \Delta t)$) en considérant la concentration des boîtes voisines au temps t (juste un peu avant). Cette équation contient aussi le terme $D\Delta t/\Delta x^2$: celui-ci vient en quelque sorte quantifier la résolution du modèle. Il porte le nom de *coefficient de diffusion du modèle* (D_M) et sa valeur dépend du coefficient de diffusion du sel en solution, de la taille des boîtes et de l'intervalle de temps ^[30]. Il se trouve que D_M ne peut pas être plus grand ou égal à 0,5 pour une simulation, car les calculs donnés par les équations présentées plus haut ne seront pas stables. En fait, D_M montre l'interrelation entre Δx et Δt : plus l'intervalle de temps choisi est petit, plus la taille des boîtes doit elle aussi être petite ^[30]. Sinon, le modèle pourrait considérer, par exemple, que dans un temps Δt , la matière pourrait franchir plusieurs boîtes.

Le modèle doit aussi tenir compte de la porosité du système. Le volume d'électrolyte contenu dans les pores du séparateur ou de l'électrode composite dépend effectivement de la porosité de cette membrane. Ce volume est défini comme étant le produit entre la surface de d'une boîte, la taille de celle-ci et la porosité. Cette porosité est définie comme étant la fraction de vide contenu dans une membrane donnée. Elle est obtenue expérimentalement à l'aide de l'expression suivante:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{exp}} - V_{\text{cond}}}{V_{\text{exp}}} \quad (2.13)$$

où ε est la porosité et V_{exp} et V_{cond} représentent respectivement la mesure du volume de la membrane et le volume à condensation infinie (*infinite packing*, cm^3). V_{cond} est obtenue en utilisant la densité des différents produits constituant l'électrode poreuse (donnée par les différents fabricants), ainsi que leur masse et leur proportion respective.

Le modèle doit posséder certaines balises (ou limites) lui permettant d'évoluer d'une façon logique, tout en respectant le plus possible la réalité de l'expérience. Par exemple, l'approximation de Cottrell représente un ensemble de conditions imposées dès le départ. L'une des ces conditions sera utilisée ici: il s'agit de la « condition initiale » ^[30]. Elle indique qu'avant le début de l'expérimentation, la solution est homogène (impliquant donc un profil

de concentration uniforme) et la concentration est la même en tout point (pour toute valeur de x). Son expression mathématique est donnée par l'expression suivante ^[30]:

$$C_O(x,0) = C_O^* \quad (2.14)$$

où C_O^* représente la concentration de l'espèce O dans la masse de solution (le *bulk*), tandis que C_O représente la concentration de l'espèce O .

Une balise supplémentaire imposée au modèle sera ici nommée *principe de symétrie*. Ce principe est relié au profil de concentration des ions Li^+ qui se crée dans la pile lorsqu'un courant est imposé. Le modèle pose donc la condition suivante: la variation de la concentration, au centre de la cellule, est nulle. Le profil de concentration est alors considéré comme étant symétrique, tel que montré par la figure suivante:

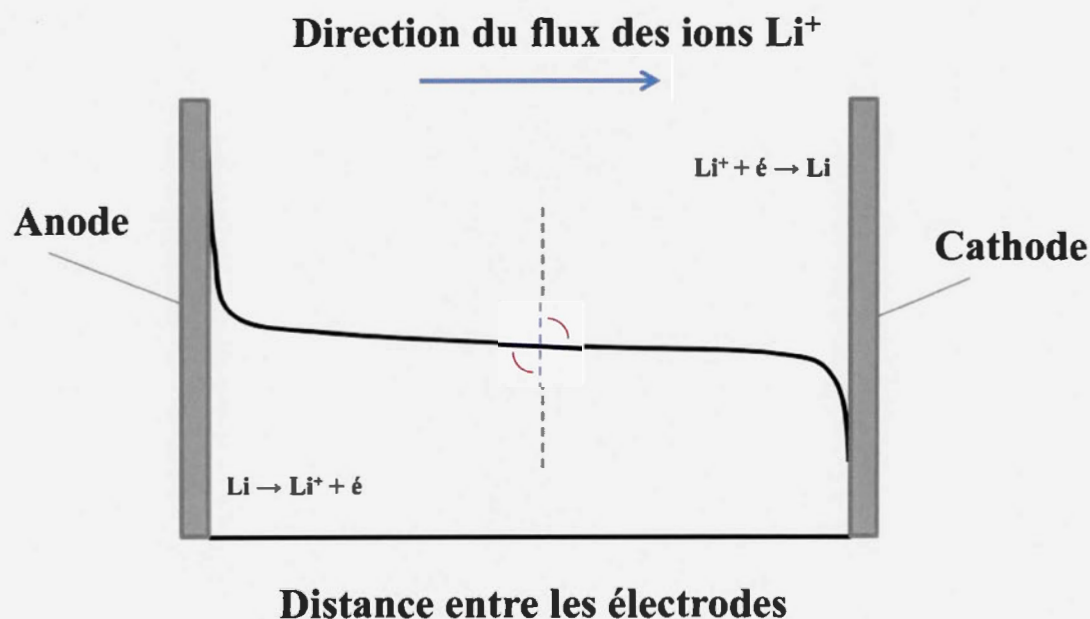


Figure 2.8 Schématisation du profil de concentration symétrique des ions Li^+ à l'intérieur de la pile bouton.

Ce principe permet de ne modéliser qu'une moitié de la cellule électrochimique, à savoir la partie anodique où se produit l'oxydation du lithium métallique. L'autre partie est considérée comme une copie conforme et la simulation mathématique en est grandement simplifiée. La troisième et dernière limite imposée au modèle stipule que le courant imposé sera égal au flux de matière, tel que

$$\frac{i}{z_i n F A} = J \quad (2.15)$$

où i représente le courant (A). Le choix de l'électrolyte joue un rôle important lors de la mise sur pied du modèle mathématique, puisqu'il influence directement les équations et leur complexité. Ici, l'électrolyte choisi est binaire (solution d'un sel unique composé d'une seule espèce de cation et d'une seule espèce d'anion qui, lorsque le sel se dissocie, sont présents en quantité égale) et il permettra de simplifier l'équation déterminant la quantité de matière (le flux) qui sera consommée à l'électrode lorsqu'un courant sera imposé ^[38]. En effet, la distribution de concentration, dans une solution faite d'un sel unique, dépend de la même équation qui gouverne la distribution de concentration d'une espèce neutre, alors même qu'un courant circule ^[38]. Considérant la porosité et la tortuosité du système, la variation de concentration à la surface de l'électrode pourra être déterminée de la manière suivante:

$$C(0, t + \Delta t) = C(x, 0) - \left[\frac{(1 - t_+) \cdot J \cdot \Delta t}{\Delta x \cdot \varepsilon} \right] + \frac{D \Delta t}{\Delta x^2 \cdot \tau} [C(x + \Delta x, 0) - C(x, 0)] \quad (2.16)$$

où D est donné par

$$D = \frac{z_+ u_+ D_- - z_- u_- D_+}{z_+ u_+ - z_- u_-} \quad (2.17)$$

où les signes (+) et (-) représentent respectivement les composantes cationiques et anioniques. Par conséquent, en utilisant l'équation de Nernst (équation 2.8), la simulation de la différence de potentiel à l'électrode (en fonction du temps) sera possible. Il faut aussi mentionner que la correction imputée au coefficient d'activité des ions est négligée ^[14, 39-42]. Le modèle peut alors simuler la différence de potentiel reliée à la formation d'un gradient de

concentration à l'intérieur du système électrochimique, lorsqu'un courant y circule. Il peut aussi simuler cette différence de potentiel lorsque le retour à l'équilibre s'effectue (influencé strictement par diffusion), alors que le courant est coupé. Le développement d'un système électrochimique réel permettant de mesurer cette différence de potentiel sera la prochaine étape. Seule la corrélation entre la simulation et l'expérience permettra ici de déterminer le coefficient de diffusion effectif des ions Li^+ à travers une électrode composite de LiFePO_4 .

Le modèle tiendra compte de la formation d'une couche SEI (*Solid electrolyte interface*) à l'interface électrode-électrolyte, en ce sens qu'une couche de $2.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur sera ajoutée à la simulation mathématique ^[14]. La diffusion y sera beaucoup plus lente qu'à l'intérieur de l'électrolyte ($5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) et permettra d'obtenir un meilleur accord entre les données expérimentales et le modèle.

2.2.4.2 Développement du système électrochimique de mesure basé sur la diffusion

Il est impératif, pour être en mesure de relier le plus précisément possible la différence de potentiel au coefficient de diffusion, d'éliminer tout autre mode de transport de masse, pour ne laisser que la diffusion réguler le retour à l'équilibre. L'utilisation d'une pile de type bouton permettra d'abord de positionner les électrodes (où ont lieu les réactions redox) très près de l'électrode composite de LiFePO_4 (ou de tout autre membrane poreuse), s'assurant ainsi une meilleure évaluation du gradient de concentration à l'intérieur du film poreux (voir figure 2.9).

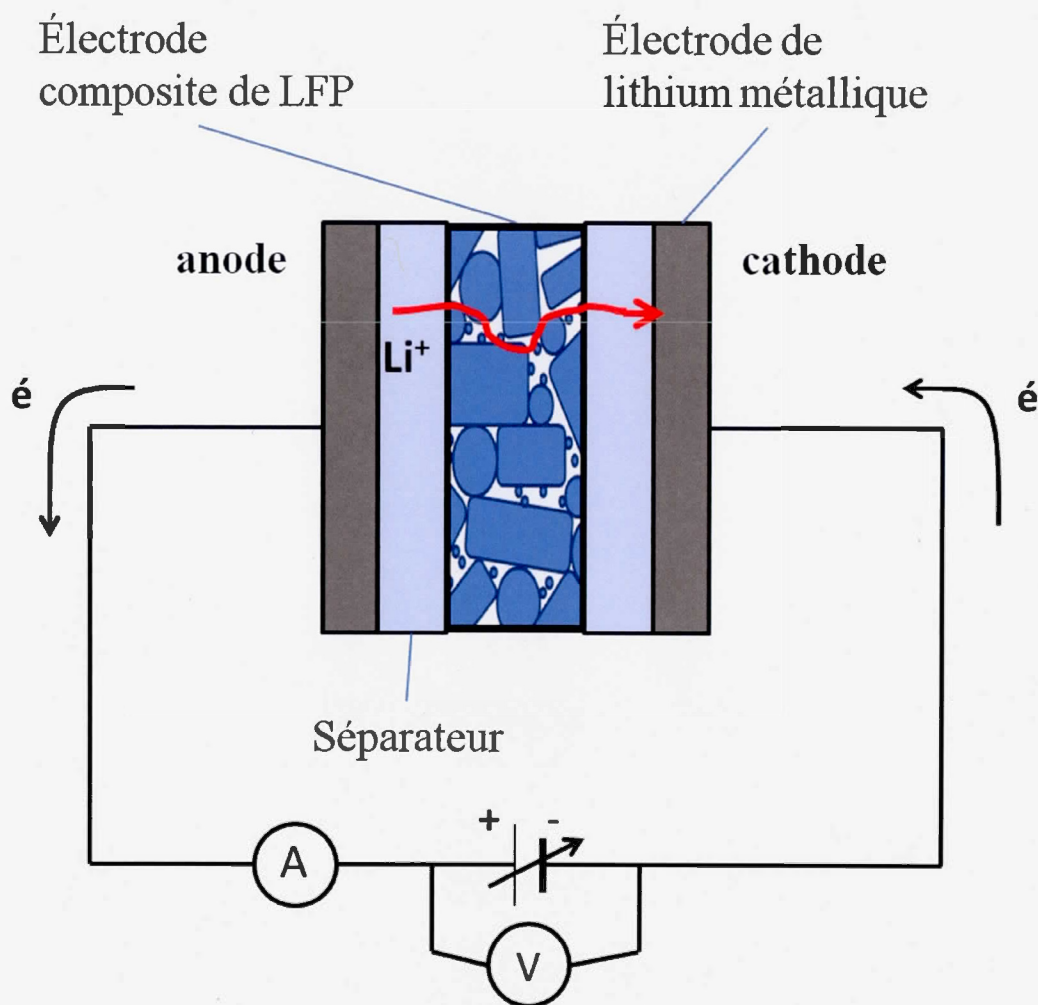


Figure 2.9 Schéma de la géométrie interne (pas à l'échelle) d'une pile de type bouton utilisée pour les mesures effectuées strictement par diffusion. Une électrode composite de LiFePO_4 est insérée entre deux séparateurs et deux électrodes de lithium métallique. Le parcours d'un ion Li^+ y est représenté en rouge. L'épaisseur de chacune des composantes (quelquefois variable) est donnée dans la section expérimentale.

La pile bouton permettra aussi de contrôler l'ampleur du gradient de concentration créé par l'imposition d'un courant à travers la pile. De plus, en variant l'épaisseur du film poreux, il

sera possible de contrôler également la distance sur laquelle le gradient de concentration s'étend. À cela s'ajoute une température de mesure constante et aucune agitation mécanique, afin de minimiser le plus possible l'impact éventuel de la convection. Une fois le gradient de concentration créé, le courant est coupé et le retour à l'équilibre est alors amorcé. La différence de potentiel est mesurée (en fonction du temps) au fur et à mesure que le gradient de concentration s'amenuise et que se fasse le retour à l'équilibre.

i) Choix du coefficient de diffusion intrinsèque (D)

Lors de la modélisation, le coefficient de diffusion utilisé se chiffre à $1,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Celui-ci provient de mesures effectuées par Stewart et Newman en utilisant l'absorption de rayons ultraviolets/visibles (UV-vis) de plusieurs solutions contenant différentes concentrations de LiPF_6 dans EC/DC 1:1 ^[41]. La technique consiste à induire physiquement un gradient de concentration, par l'ajout successif de deux solutions: une solution de forte concentration, placée au fond d'une cuvette (conçue pour UV-vis) et l'autre solution moins concentrée, placée par-dessus la première solution (ratio 1:1). Cette technique n'utilise aucun champ électrique et, de ce fait, élimine tout transport de masse pouvant être imputé à la migration des ions (*restricted diffusion*). Par conséquent, seule la diffusion sera responsable du retour à l'équilibre (relaxation). Comme l'ajout de deux solutions de concentrations différentes permet de créer le gradient de concentration, cette technique évite toute autre réaction parasite ou processus indésirable (ou même dégagement de chaleur) qui pourrait naître de l'application d'un courant lors d'une polarisation (qui est une autre méthode pour créer un gradient de concentration). Comme il n'y a aucune électrode, les chances de réactions redox ou de décomposition du solvant sont grandement minimisées ^[41].

ii) Types de mesures

Les mesures par polarisation-interruption sont divisées en deux groupes distincts: d'abords des cycles de conditionnement (pour la formation d'une couche SEI stable) et ensuite, des cycles de mesures menant à l'extraction des données expérimentales. Il s'agit de donner à la pile le temps nécessaire à la formation et à la stabilité de la couche SEI (15-20

cycles), considérant qu'un cycle correspond à l'imposition d'un courant positif (charge) suivit d'un temps de relaxation (circuit ouvert). Le cycle est ensuite complété par l'imposition d'un courant de polarité négative, suivit d'une période de relaxation (circuit ouvert). Une fois la couche SEI bien en place, ces cycles sont répétés et les données expérimentales en sont extirpées. Ces données sont exprimées sous forme de courbes reliant la différence de potentiel (mesurée à la surface de l'électrode) et le temps.

2.2.5 Mesures strictement par migration

Cette technique possède l'avantage de simplifier grandement l'analyse du transport de masse à travers un média poreux (électrolytes en combinaison avec le séparateur et l'électrode) qui composerait un système électrochimique. Il est question ici de minimiser les contributions convectives et diffusives de façon à n'obtenir qu'une seule influence sur le flux de matière, soit la migration. L'idée est d'abord d'éliminer toute vibration et toute agitation, ainsi que toute variation de température de manière à minimiser les effets convectifs. Par la suite, si aucun gradient de concentration n'est présent, la contribution diffusive pourra aussi être négligée.

Généralement, dans un système électrochimique, loin de l'électrode et dans la masse de la solution, les gradients de concentration sont très faibles car la sphère d'influence de l'électrode ne s'étend pas au-delà d'un certain rayon. Avec une telle simplification (convective et diffusive), l'équation de Nernst-Planck prend la forme de l'équation 2.6. Aussi, il est possible d'exprimer cette équation en fonction du courant plutôt qu'en fonction du flux de matière, ce qui permet d'avoir un paramètre mesurable (ou imposable). L'équation 2.18 montre la relation entre le flux et la densité courant ^[30].

$$J_i = \frac{-j_i}{nF} \quad (2.18)$$

où j_i représente la densité de courant ($A\ cm^{-2}$) imputable à l'espèce i et n représente le nombre stœchiométrique d'électrons impliqués dans la réaction. En combinant l'équation 2.6 et l'équation 2.18, l'expression suivante est obtenue ^[30]:

$$j_i = -\frac{|z_i|nF^2}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (2.19)$$

Ainsi, il est possible d'identifier le coefficient de diffusion à partir de données expérimentales reliant le courant à la différence de potentiel. L'élimination du gradient de concentration fait en sorte qu'ici, aucune simulation mathématique n'est nécessaire afin de le modéliser.

Si ce champ électrique est linéaire, le gradient de potentiel $\partial\varphi(x)/\partial x$ peut alors être défini tel que ^[30]

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (2.20)$$

où $\Delta E/\Delta x$ (V/cm) est le gradient émergeant de la variation de potentiel mesurée en fonction de la distance à l'électrode. L'équation 2.19 devient alors ^[30]

$$j_i = -\frac{|z_i|nF^2}{RT} D_{eff,i} C_i \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (2.21)$$

et il est possible de réécrire cette expression de manière à mettre $D_{eff,i}$ en évidence (équation 2.22). En imposant une densité de courant de manière à créer une différence de potentiel et, connaissant la concentration de l'espèce i ainsi que la distance sur laquelle cette différence de potentiel est mesurée, il est possible d'évaluer $D_{eff,i}$.

$$D_{eff,i} = \frac{RTj_i}{|z_i|F^2 C_i} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta E} \quad (2.22)$$

Il s'agit donc de développer un système électrochimique permettant l'analyse par migration du transport de masse à travers l'électrolyte, le séparateur et une électrode typiquement rencontrée dans les piles Li-ion. Ce système devrait minimiser les apports convectifs et diffusifs.

2.2.5.1 Développement du système électrochimique basé sur la migration

Pour éliminer toute contribution diffusive, aucun gradient de concentration ne doit se former dans le système électrochimique. Une des façons d'y arriver est d'éloigner les électrodes où ont lieu les réactions redox de plusieurs centimètres de l'endroit où la prise de mesure sera effectuée. En imposant un courant à travers une cellule électrochimique, composée d'une cathode et d'une anode de lithium métallique et remplie d'une solution contenant un sel binaire de lithium, des ions Li^+ se déplaceront de l'électrode positive vers l'électrode négative sous l'influence du champ électrique (figure 2.10).

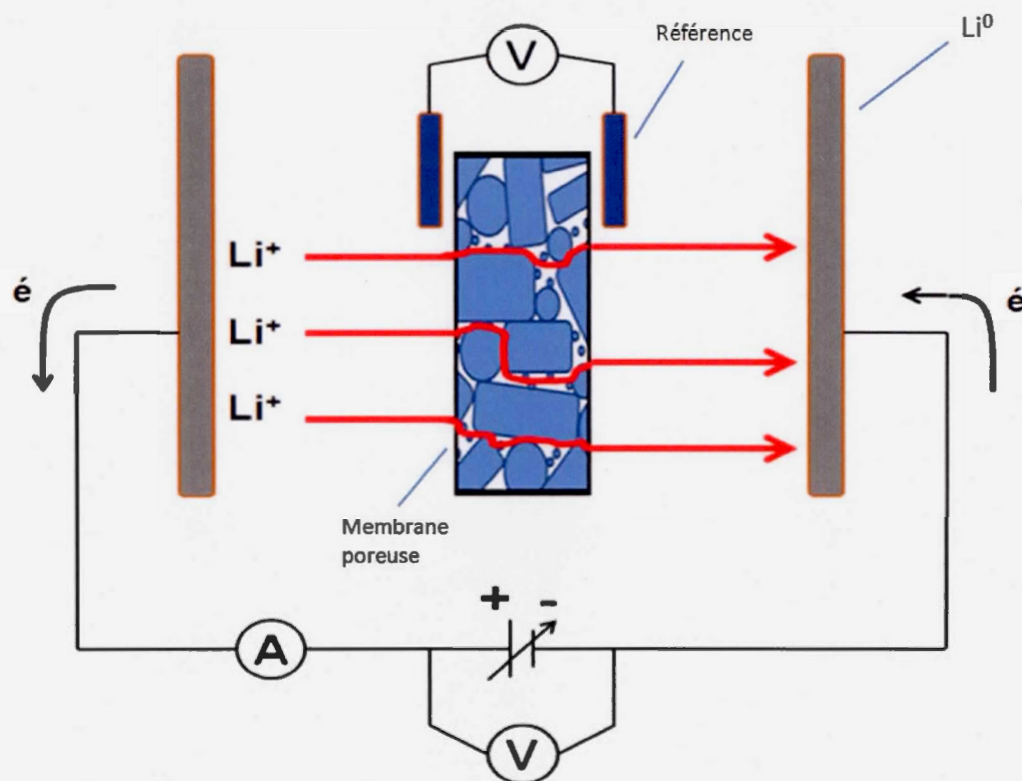


Figure 2.10 Schématisation du système montrant les cations lithium passant "au travers" d'une électrode libre de tout collecteur de courant (membrane poreuse). La différence de potentiel est mesurée de part et d'autre de cette membrane à l'aide de deux électrodes de références.

Une électrode composite (ou membrane poreuse) sans collecteur de courant sera positionnée au centre de la cellule afin que les ions Li^+ puisse la traverser. Il faudra cependant équiper le système électrochimique d'une paire d'électrodes (appeler ici pseudo-référence) qui permettront la mesure de la différence de potentiel créée par le passage des ions Li^+ à travers l'électrode composite. Ces pseudo-références devront rester stables tout au long des mesures et être immunisées à toute réaction parasite pouvant les détériorer. Elles doivent à priori afficher une différence de potentiel nulle lorsqu'elles sont mises l'une contre l'autre en circuit ouvert.

Il sera possible d'évaluer D_{eff} en n'utilisant que le phénomène de migration, celui-ci étant le seul mode de transport de masse à porter la charge. Le mode de convection sera quant à lui minimisé en évitant toute agitation et en gardant la température constante. Ce qui est d'intérêt ici, c'est le fait que les cations lithium puissent "passer au travers" de la membrane et créer cette différence de potentiel caractéristique, comme le montre la figure 2.11.

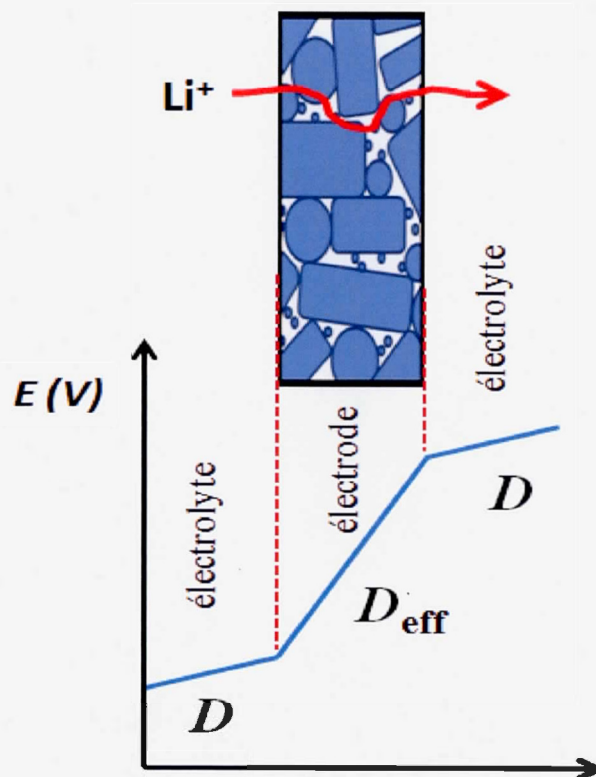
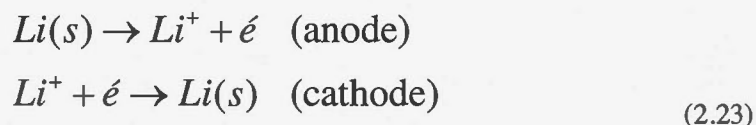


Figure 2.11 Illustration des différences de potentiels associées au passage des ions Li^+ dans deux médias: l'électrolyte et l'électrode composite.

De plus, du fait que la vitesse de diffusion apparente des cation Li^+ dans l'électrolyte est fortement supérieure à la vitesse de diffusion à l'intérieur de la particule (environ 10^6 fois plus rapide), il est vraisemblable d'assumer que les ions Li^+ vont "contourner" la particule plutôt que de diffuser à l'intérieur ^[42].

L'utilisation d'électrodes de pseudo-références permet de mesurer la différence de potentiel aux abords de la membrane poreuse et ainsi éliminer toute implication au potentiel du gradient de concentration. Un autre avantage d'avoir des électrodes de référence est qu'il est alors possible d'éliminer les effets résistifs liés au transfert de charge (R_{CT}) pour ainsi éviter d'avoir cette résistance dans la lecture de la variation de potentiel. Le terme R_{CT} est

relié aux réactions ayant lieu à la surface des électrodes qui, dans le cas présent, sont l'oxydation du lithium métallique (anode) et la réduction des cations lithium (cathode), tel que démontré par les réactions chimiques suivantes:



Le système utilisé est une cellule électrochimique en verre comportant deux parties symétriques qui peuvent s'assembler facilement et de façon étanche (figure 2.12a). L'anode et la cathode sont positionnées à plusieurs centimètres de la membrane poreuse à l'étude, alors que les pseudo-références sont positionnées le plus près possible de la membrane. La cellule est remplie d'électrolyte (0,2 M $LiClO_4$ dans le carbonate de propylène (PC)) de façon à immerger le canal où se trouve la membrane poreuse. La membrane poreuse est préalablement insérée entre deux plaques de polyéthylène (PET) scellées possédant une ouverture permettant à l'électrolyte de mouiller la membrane. Les électrodes de pseudo-références sont disposées de part et d'autre de ces plaques (figure 2.12b).

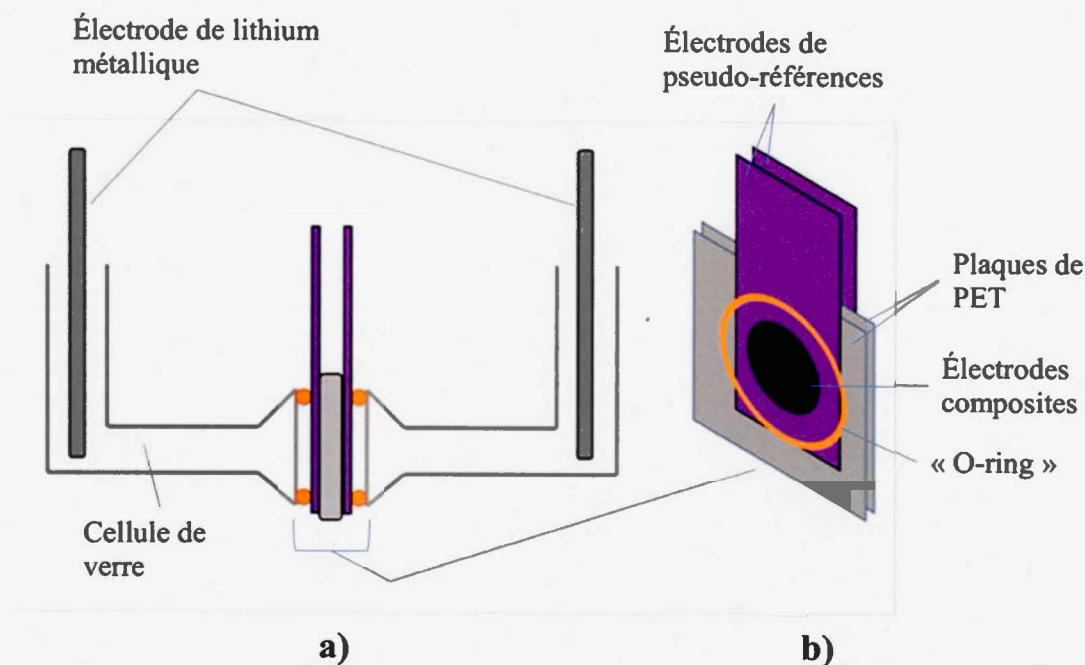


Figure 2.12 Système électrochimique utilisé pour les mesures par migration stricte. a) cellule de verre avec les électrodes de lithium (gris) et les pseudo-références (mauves); b) gros plan du centre de la cellule de verre avec les plaque de PET, la membrane à étudier (noir), l'anneau en "O" (orange) et les pseudo-références (mauve).

Pour tester le système électrochimique, il est adéquat d'utiliser la loi d'Ohm (équation 2.24), afin de vérifier que la réponse en potentiel E (V), suite à l'imposition d'un courant I (A), soit proportionnelle au courant imposé ^[30]. Afin de vérifier si, effectivement, la résistance R (Ω) du système est constante, plusieurs courants sont imposés. Une courbe de I en fonction de E devrait afficher une droite de pente R .

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.24)$$

i) Mesure du coefficient de diffusion intrinsèque (D)

Pour évaluer le coefficient de diffusion intrinsèque (D), aucune membrane n'est mise au centre de la cellule électrochimique, tandis que le reste du système demeure le même. Ici, pour savoir si les mesures sont reproductibles, la distance entre les électrodes ainsi que la taille du canal (contrôlée par l'ouverture dans les plaques PET) sont variées. Cette étape est nécessaire afin de s'assurer que la résistivité de la solution ne varie pas. La résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) d'un matériau (ou d'une solution) est définie comme étant sa capacité à s'opposer au passage du courant. Elle correspond à la résistance R d'un matériau de surface A (cm^2) et de longueur L (cm), telle que décrite par l'équation suivante ^[30]:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2.25)$$

La résistivité est un paramètre qui dépend de la température, de la vitesse de diffusion des ions et de la concentration des ces ions. Ainsi, pour une solution donnée à une température donnée, sa résistivité ne doit pas varier ^[30]. Lorsque les dimensions du canal sont variées (longueur et surface), la résistance mesurée (la pente de courbe E en fonction de I) varie de telle sorte que la résistivité de la solution donne toujours la même valeur. Il est alors facile de constater que si la résistivité est constante, la valeur de D sera également constante.

ii) Type de mesures

Les mesures sont de type galvanostatiques: il s'agit de l'imposition d'un courant et de la mesure de la différence de potentiel en fonction du temps. Afin de toujours chercher à minimiser l'impact de la diffusion sur le transport de masse (et ainsi éviter la création d'un gradient de concentration), l'imposition du courant sera de courte durée. Pour tester le système (à l'aide de la loi d'Ohm), plusieurs courants seront imposés de manière à obtenir plusieurs lectures de potentiel et ainsi évaluer la résistance du système. Toujours dans l'idée de minimiser la création d'un gradient de concentration, la polarité du courant sera inversée, à la manière d'un courant alternatif. De plus, une lecture de la différence de potentiel en circuit ouvert, avant et après la période d'imposition de courant, permettra de vérifier si les électrodes de pseudo-références demeurent stables durant l'expérimentation.

CHAPITRE III

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

3.1 Fabrication des électrodes de LiFePO_4

Les électrodes utilisées ont été fabriquées en dissolvant d'abord du PVDF (polyfluorure de vinylidène, Kynar KFW 1100) dans le NMP (N-méthyl-pyrrolidone anhydre, 99,5%) en chauffant légèrement (mixture 3% masse:masse PVDF:NMP). Le matériau actif (LiFePO_4 , Süd-Chemie) ainsi que le graphite (Timcal, SuperC65) sont d'abord mélangés ensemble jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène, ce dernier étant ensuite ajouté à la mixture PVDF/NMP. Des billes de céramiques sont ajoutées au mélange afin de détruire les agglomérats et le tout est mélangé 12 heures jusqu'à obtention d'une encre noire et lisse (figure 3.1a). L'encre est ensuite déposée de manière homogène sur une mince feuille d'aluminium (15 μm d'épaisseur) à l'aide d'une lame de type *doctorblade*. L'électrode résultante est par la suite séchée sous vide (28 mmHg) à 80°C pendant 24 heures. Des électrodes circulaires de 0,75 cm de rayon sont ensuite taillées à même la grande électrode à l'aide d'un emporte-pièce. L'épaisseur des électrodes est mesurée à l'aide d'un micromètre.

La fabrication d'électrodes sans collecteur de courant s'est avérée extrêmement difficile, car leurs propriétés mécaniques les rendent cassantes et fragiles. Plusieurs techniques ont été testées afin d'obtenir des électrodes suffisamment solides pour subir les manipulations et les mesures nécessaires. Une des caractéristiques à considérer est que plus la proportion de PVDF diminue, plus la fragilité de l'électrode sans collecteur de courant augmente. Au départ, des électrodes contenant des proportions élevées de PVDF (90%, 80%, 70%, toujours avec 5% de carbone) ont été fabriquées en déposant l'encre sur une plaque de verre à l'aide d'une lame de type *doctorblade*. Le tout a par la suite été séché sous vide (28 mmHg) à 80°C pendant 24 heures. Les électrodes ont été délicatement détachées de leur

support en verre en utilisant une lame de rasoir (figure 3.1b). À partir du film ainsi obtenu, des électrodes circulaires de 0,75 cm de rayon (libres de tout collecteur de courant) ont ensuite été taillées à l'aide d'un emporte-pièce (figure 3.1c).

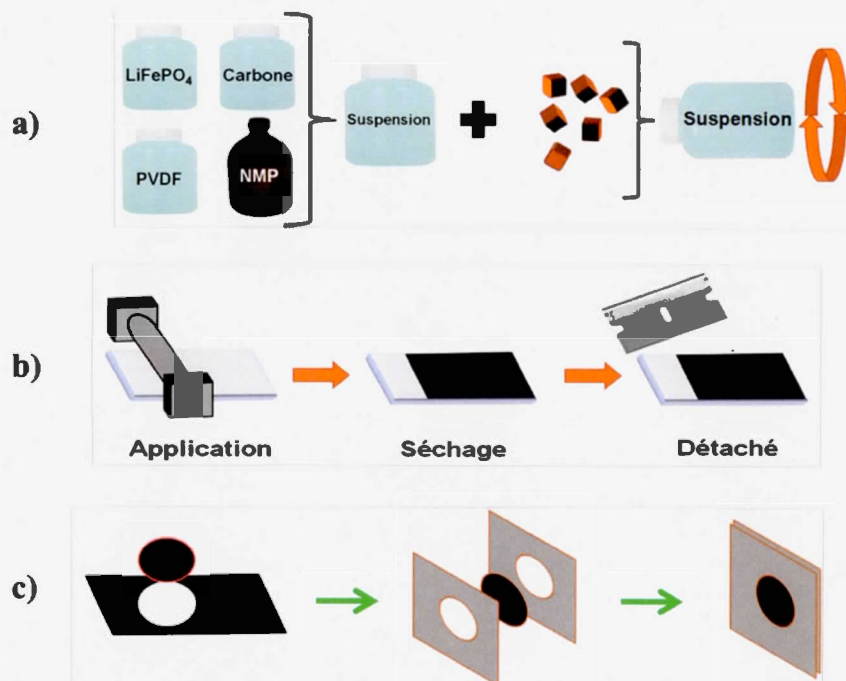


Figure 3.1 Fabrication des électrodes de LiFePO_4 . a) préparation de la suspension; b) préparation de l'électrode libre de collecteur de courant; c) préparation des plaques pour les mesures.

Pour arriver à fabriquer des électrodes possédant des proportions plus réelles de PVDF (25% et moins), une technique utilisant du gallium a été tentée. La technique consiste à fabriquer les électrodes avec le collecteur de courant d'aluminium puis, dans un second temps, de dissoudre celui-ci avec du gallium^[43]. Bien que le collecteur de courant se dissolve suffisamment bien, cette technique laissait les électrodes trop abimées pour être utilisées convenablement. D'autres types de PVDF ont alors été utilisés afin de donner aux membranes une structure plus résistante à la déchirure. Des électrodes sans collecteur de courant

possédant 25 % de PVDF (HSV900, Kynar) ont finalement été fabriquées en utilisant la déposition sur lame de verre (telle qu'explicité précédemment).

3.2 Assemblage des piles boutons symétriques

Les piles boutons sont assemblées en laboratoire, sous atmosphère d'argon, dans une boîte à gants (humidité et oxygène < 0,5 ppm, Innovative Technologies). La figure 3.2 montre la schématisation de l'assemblage d'une pile bouton équipée d'une électrode composite. Les électrodes de lithium métallique (Alfa Aesar, 99,9%, 1,77 cm²) sont séparées par une membrane de polypropylène (séparateur) de 25 µm d'épaisseur (Celgard 2500, porosité de 0,55). Quelques gouttes d'électrolyte LiPF₆ 1M dans une mixture 1:1 de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthyle (BASF) sont ajoutées au début de l'assemblage et avant fermeture de la pile bouton. Des piles symétriques sont faites sans la présence de l'électrode composite et, dans ce cas, seul un séparateur est placé dans la pile bouton. Des piles du même type possédant deux, trois et quatre séparateurs, empilés les uns sur les autres, sont aussi assemblées.

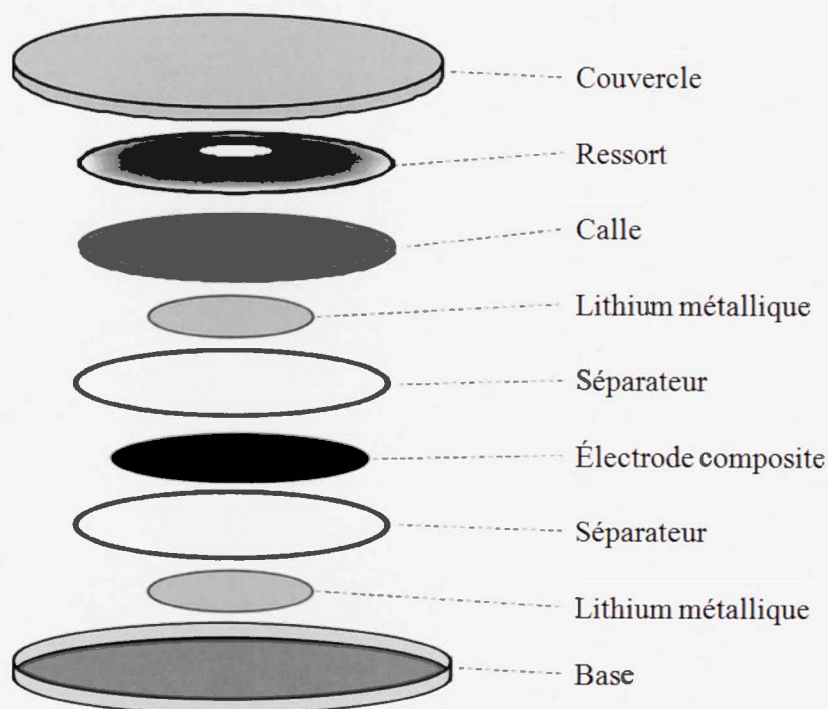


Figure 3.2 Piles bouton symétrique avec ses composantes

3.2.1 Mesures strictement par diffusion

Les piles boutons sont cyclées à l'extérieur de la boîte à gants, à l'aide d'un potentiostat (MTI Corporation, CT-3008W-5V10mA-S4), à TPN. La différence de potentiel lu par le potentiostat a été vérifiée à l'aide d'un électromètre programmable (Keithley 6514). Des cycles de conditionnement (figure 3.3) sont faits sur les piles boutons symétriques (décrites à la section précédente) afin de créer une couche SEI stable. Un cycle consiste en l'imposition d'une densité de courant positif ($0,5 \text{ mA cm}^{-2}$), suivi d'un temps de repos (circuit ouvert), suivi de l'imposition d'un courant négatif (de même module) et d'un second repos. Au total, une vingtaine de cycles de conditionnement sont effectués, où la durée d'imposition en densité de courant est de 10 minutes, alors que la période de repos se chiffre à 2 minutes. Par la suite, des densités de courant de $1,25 \text{ mA/cm}^2$ sont imposés pendant 2 minutes, suivi d'une période de repos de 10 minutes où la différence de potentiel en fonction du temps est enregistrée. Quinze de ces cycles sont effectués et seul le dernier de chacun des cycles est

utilisé pour les mesures (figure 3.4). La pile est considérée à l'équilibre lorsque la différence de potentiel ne varie que d'une faible valeur (moins d'un millivolt) dans un laps de temps de 60 secondes (figure 3.5).

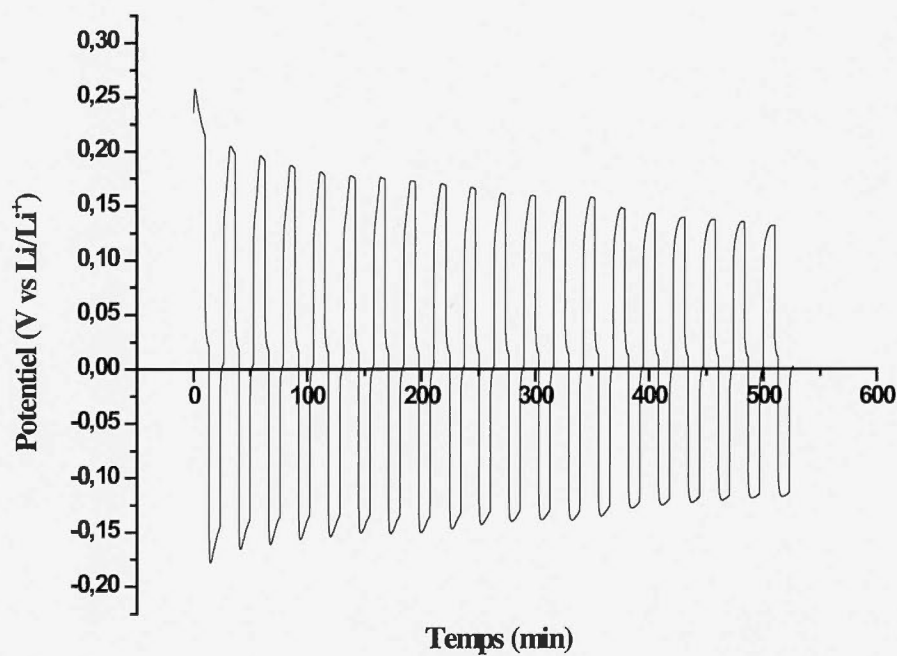


Figure 3.3 Cycles de conditionnement typiques. La différence de potentiel se stabilise peu à peu. La cellule utilisée est celle schématisé à la figure 3.2.

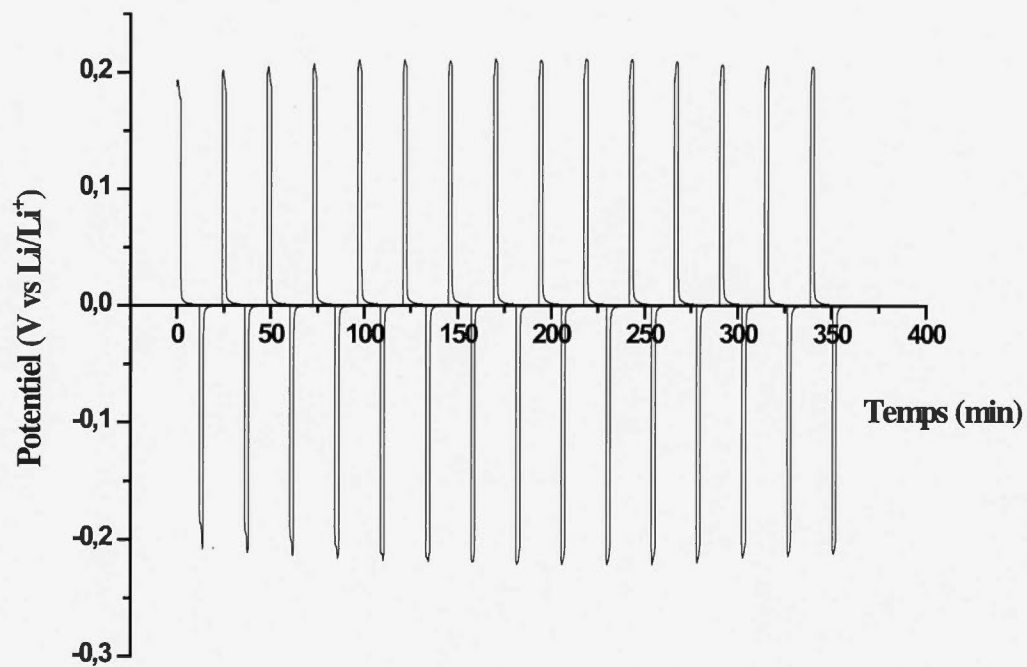


Figure 3.4 Mesures typiques servant à la détermination de la tortuosité d'une électrode sans collecteur de courant, placée dans une pile bouton. Densité de courant imposé: 1.25 mA/cm^2 . Surface de l'électrode: 1.77 cm^2)

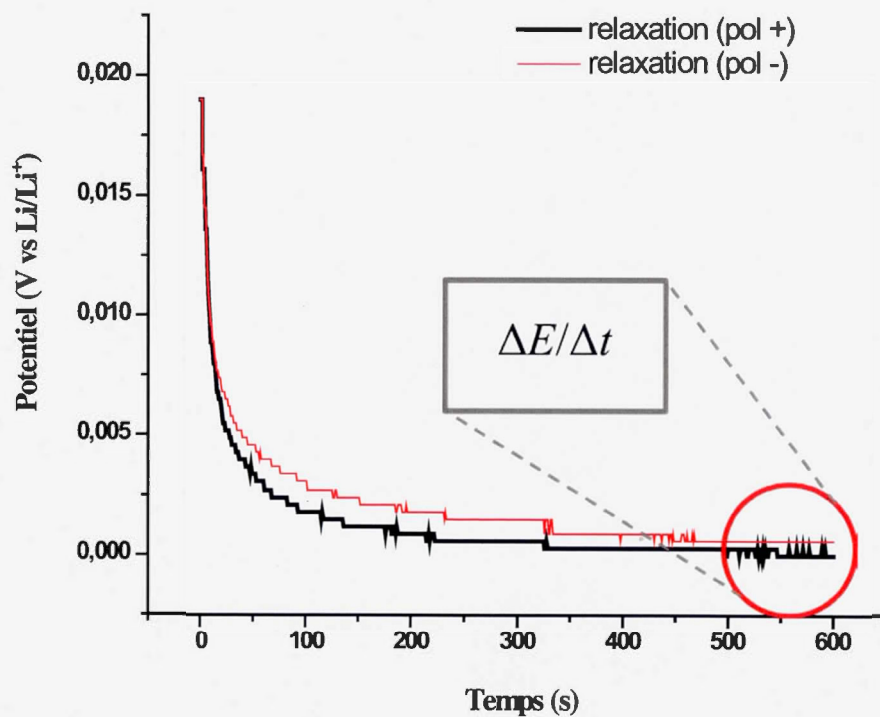


Figure 3.5 Période typique de relaxation après l'imposition d'une densité de courant de 1.25 mA/cm² pour une pile bouton contenant 1 séparateur. Le potentiel obtenu après la polarisation négative (en rouge) a été multiplié par (-1) de manière à le superposer à la courbe en noir. Lors de la dernière minute (de 520 à 600 secondes), le potentiel varie de 3×10^{-4} V.

La pile est alors considérée comme étant « à l'équilibre ».

3.3 Fabrication des électrodes utilisées comme pseudo-références

Dans une boîte à gants, un système à trois électrodes baignant dans une solution 0,2 M LiClO_4 dans le carbonate de propylène (PC) est d'abord élaboré. L'électrode de travail (ET) est une mince feuille d'aluminium (55 μm d'épaisseur, Alfa Aesar 99,99%), l'électrode auxiliaire (EA) est une feuille de lithium (Alfa Aesar, 99,9% 0,75 mm d'épaisseur) et l'électrode de référence (ER) est Li/Li^+ dans une solution 0,2 M LiClO_4 dans le PC. Un courant de -2 mA est imposé entre la ET et la EA pendant une heure, de manière à former une électrode Al-Li qui sera utilisée comme pseudo-référence (figure 3.6a). Deux de ces électrodes sont ensuite placées l'une contre l'autre, dans le même électrolyte, et la différence de potentiel est mesurée entre elles durant plusieurs heures de manière à s'assurer de leur stabilité (figure 3.6b).

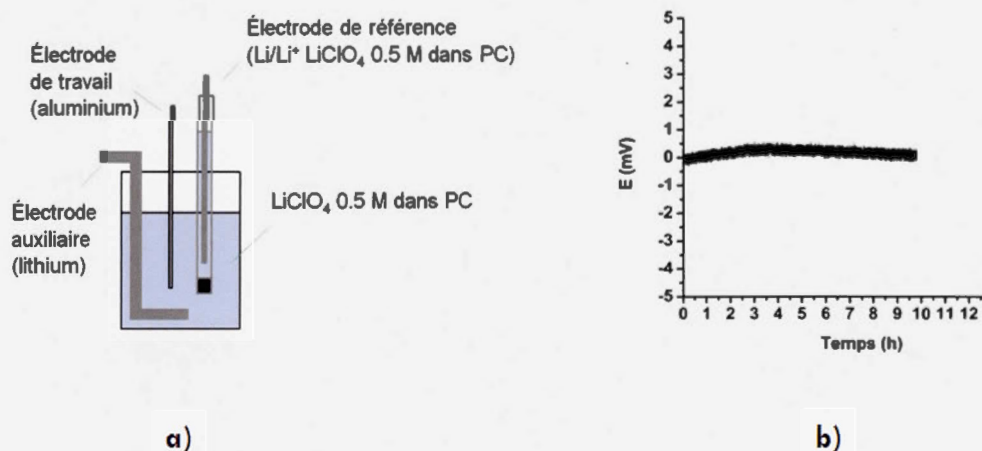


Figure 3.6 a) Montage à trois électrodes pour la fabrication des électrodes de référence; b) différence de potentiel entre deux de ces pseudo-électrodes.

3.4 Assemblage de la cellule électrochimique

La membrane poreuse est placée entre deux plaques de polyéthylène (PET), puis celles-ci sont scellées afin de garantir l'étanchéité du système. Deux électrodes servant de références sont positionnées de part et d'autre de ces plaques et le tout est placé au centre de

la cellule électrochimique (figure 3.7a). Cette dernière, spécialement conçue au laboratoire, est soigneusement assemblée, puis remplie d'électrolyte ($0,2 \text{ M LiClO}_4$ dans PC). Deux minces feuilles de lithium (Alfa Aesar, 99,9%, $0,75 \text{ mm}$ d'épaisseur) servant d'électrodes sont ensuite insérées aux extrémités de la cellule électrochimique (figure 3.7b). Les mesures sont effectuées sur plusieurs membranes: respectivement un, deux, trois et quatre séparateurs de polypropylène (Celgard 2500, $25 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, $\epsilon = 0,55$), empilés les uns sur les autres, puis sur des électrodes composites de LiFePO_4 de différentes compositions.

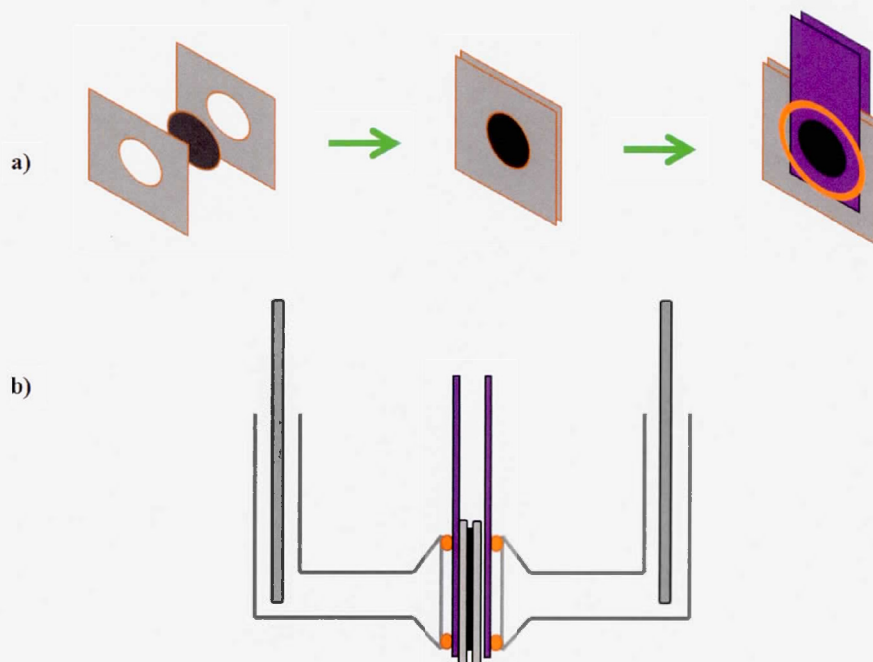


Figure 3.7 Assemblage de la cellule électrochimique en verre (pour plus de détails, voir figure 2.12): a) positionnement de l'électrode de LFP entre les plaques de PET; positionnement des électrodes de référence et des anneaux en "O"; b) cellule électrochimique en verre avec au centre, l'électrode de LFP, les électrodes de référence et les anneaux en "O".

Aux extrémités se trouvent les deux électrodes de lithium métallique.

3.4.1 Mesure par migration

À partir de la cellule électrochimique assemblée (film scellé entre deux plaques de PET, pseudo-électrodes de référence et électrode de lithium métallique), plusieurs mesures galvanostatiques sont effectuées. Une mesure (ou un cycle) consiste en l'imposition d'un courant constant pendant 10 secondes, suivi immédiatement de l'imposition d'un courant de polarité inverse, de même module. Les différentes étapes de mesures sont résumées au tableau 3.1.

Tableau 3.1 Courants imposés lors des mesures pour l'évaluation de D et D_{eff}

Étape (#)	Courant imposé (μA)	Durée (s)
1	0 (circuit ouvert)	300
2	± 10	10
3	± 20	10
4	± 40	10
5	± 60	10
6	± 100	10
7	± 150	10
8	± 300	10
9	± 500	10
10	0 (circuit ouvert)	300

Ce type de mesures sera effectué d'abord à travers la cellule électrochimique ne comportant aucune membrane (seulement l'électrolyte), de manière à mesurer le coefficient de diffusion intrinsèque (D). Par la suite, ces mesures seront effectuées en présence de membranes poreuses, soit pour des séparateurs de polypropylène (un, deux, trois et quatre

séparateurs empilés les uns sur les autres), soit pour des électrodes de LiFePO_4 libres de tout collecteur de courant.

3.4.1.1 Vérification du comportement ohmique

La vérification de la loi d'Ohm requise pour les systèmes de migration pure se fait en transposant en graphique la réponse en potentiel obtenue suite à l'imposition de courants. Ceux-ci sont de polarité positive et négative, ainsi que de modules variables. Chaque point correspond à la dernière lecture de potentiel pour chaque courant imposé.

3.4.1.2 Mesure du coefficient de diffusion intrinsèque (D)

À l'aide de la cellule électrochimique équipée seulement des électrodes de référence, des mesures de migration stricte sont faites de façon à faire migrer les ions présents dans la solution, d'une électrode à l'autre. La surface et la longueur du canal (mesurées à l'aide d'un micromètre électronique) situé entre les électrodes de références sont variées (figure 3.8), afin de mesurer plusieurs fois le coefficient de diffusion intrinsèque. La procédure galvanostatique utilisée ici est la même que celle décrite au tableau 3.1.

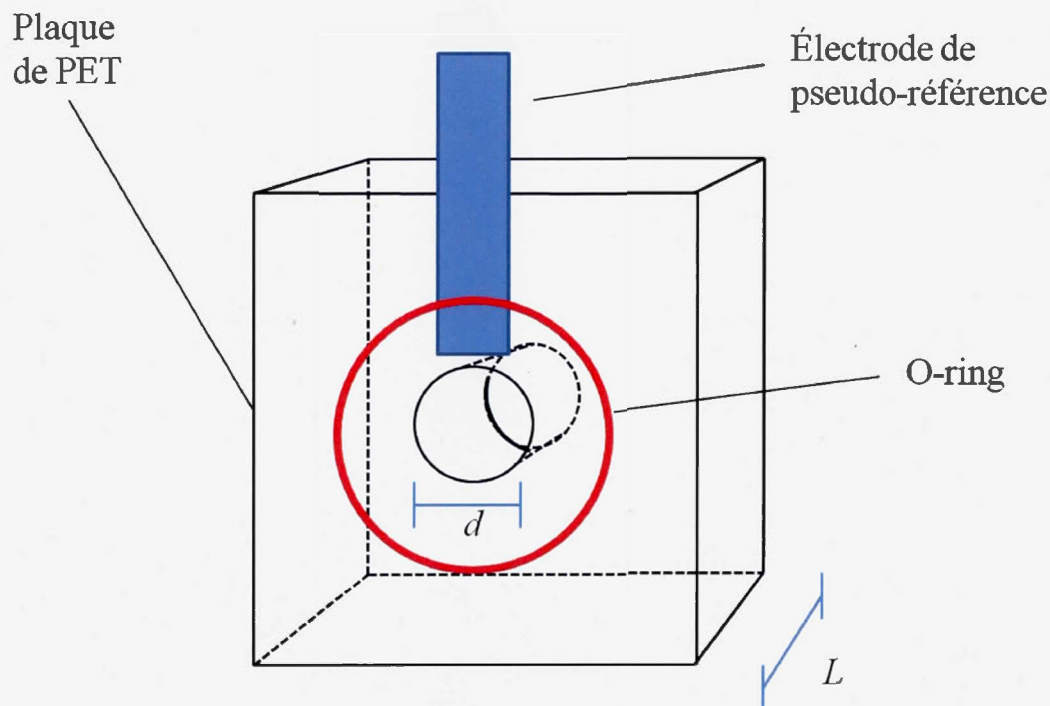


Figure 3.8 Schéma de la plaque de PET servant à l'encapsulation de l'électrode composite. Les distances L et d (diamètre) sont variées afin de mesurer plusieurs fois le coefficient de diffusion intrinsèque.

3.4.1.3 Validation avec membranes poreuses identiques (mesures de tortuosité sur des séparateurs Celgard 2500).

Les mesures par migration sont appliquées au système électrochimique (la cellule de verre), équipé d'une membrane de polypropylène (séparateur) placée de façon étanche entre deux plaques de PET. Par la suite, deux séparateurs sont placés entre les deux plaques de PET et les mesures sont reprises. Le même processus est répété pour trois et quatre séparateurs. Toutes ces mesures sont répétées plusieurs fois afin d'obtenir des valeurs moyennes de coefficient de diffusion et de tortuosité. Ce test permet de vérifier non seulement la dépendance de la résistance en fonction de la distance entre les électrodes, mais

aussi il confirme la reproductibilité des mesures sur des films identiques (de fabrication standardisée).

3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'appareil utilisé est un JEOL JSM7600F équipé d'un canon à effet de champ (FEG). Il est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur conventionnel d'électrons rétrodiffusés. Il possède une résolution de 1,0 nm à 15 kV et de 1,4 nm à 1 kV. Sa tension d'accélération va de 0,1 kV à 30 kV.

3.6 Simulation mathématique

Le logiciel utilisé pour la confection du modèle mathématique est le tableur Excel de Microsoft Office. L'idée derrière l'élaboration d'un modèle simple est de permettre l'utilisation d'un logiciel simple pouvant aider à l'apprentissage des bases de la modélisation mathématique. Le temps de calcul du logiciel avec le nombre maximal d'itérations ne dépassait pas les 90 secondes.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation des électrodes

Les électrodes utilisées lors des expériences sont caractérisées de deux manières: d'abord par microscopie électronique à balayage (MEB), ensuite par des séries de cyclages charge/décharge effectuées par galvanostatique. Les électrodes de LFP libres de tout collecteur de courant sont caractérisées par MEB, alors qu'une électrode avec un collecteur de courant d'aluminium (provenant de la même suspension de départ) est cyclée galvanostatiquement.

4.1.1 MEB

Les images MEB montrent une disposition plutôt homogène des particules constituant l'électrode, sans qu'aucun trou d'envergure n'y paraisse. Comme ces électrodes n'ont pas de collecteur de courant, il est possible de voir l'état de la face qui, à l'origine, était déposée sur la lame de verre avant son détachement (figure 4.1b). Cette face est nettement plus lisse (et brillante à l'œil nu) que la face exposée (figure 4.1a) et elle affiche une distribution de taille de particules visiblement différente. La figure 4.1c montre un plan en tranche afin de mettre en évidence la porosité de l'électrode. L'épaisseur semble assez uniforme, sauf peut-être pour la partie près de l'endroit où le film a été taillé. Si toutefois ce manque d'uniformité est intrinsèque à l'électrode, il se pourrait qu'il y ait favorisation d'un chemin particulier (là où l'électrode est la plus mince) lors du passage des ions Li^+ . De ce fait, l'évaluation du

coefficient de diffusion et le calcul de la tortuosité pourrait être biaisée. L'investigation n'a pas été poussée plus loin.

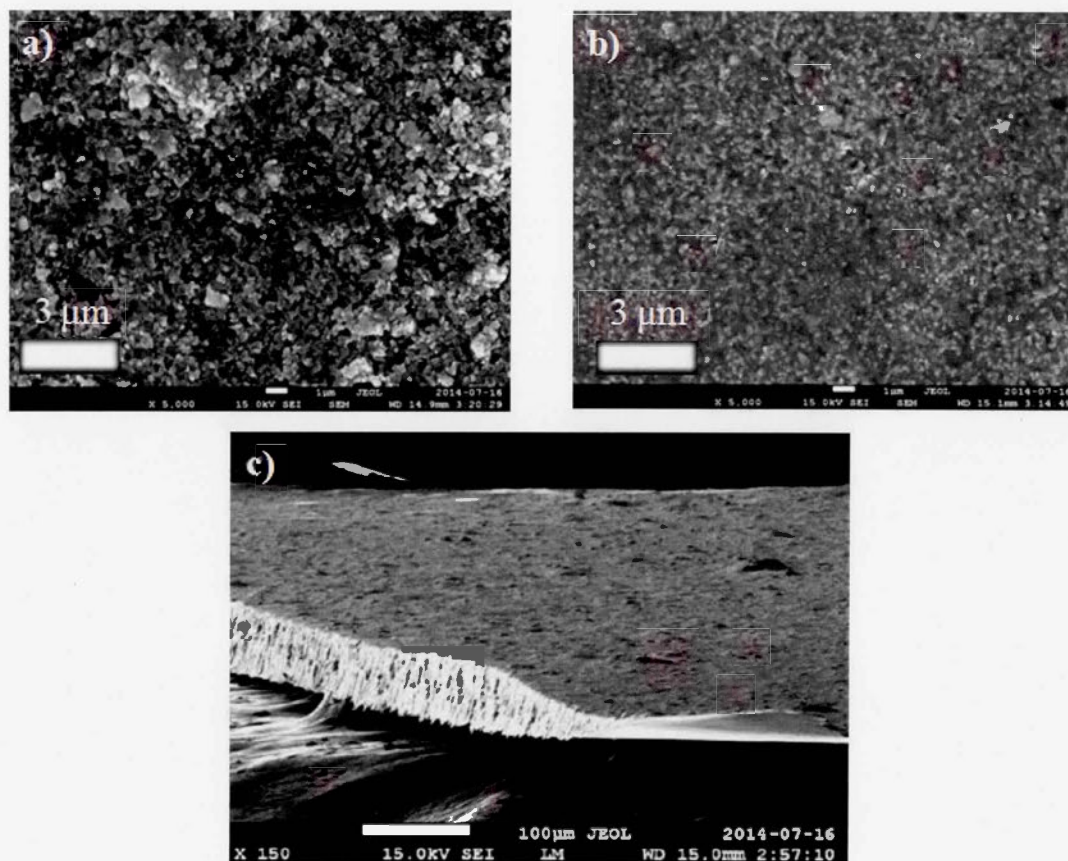


Figure 4.1 Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une électrode 70% LFP 25 % PVDF et 5% carbone. a) côté exposé (X 5000); b) côté lame de verre (X 5000); c) vue de la tranche (X 150).

4.1.2 Galvanostatique (cyclage charge/décharge)

Afin de montrer que les électrodes composites de LiFePO_4 sont semblables à celles utilisées dans les piles Li-ion, une électrode de 70% LFP (25% PVDF et 5% carbone) avec un collecteur de courant a été placée comme cathode dans une pile bouton (anode de lithium métallique) et cyclée de manière à vérifier sa stabilité et sa réponse à différentes puissances de charge/décharge.

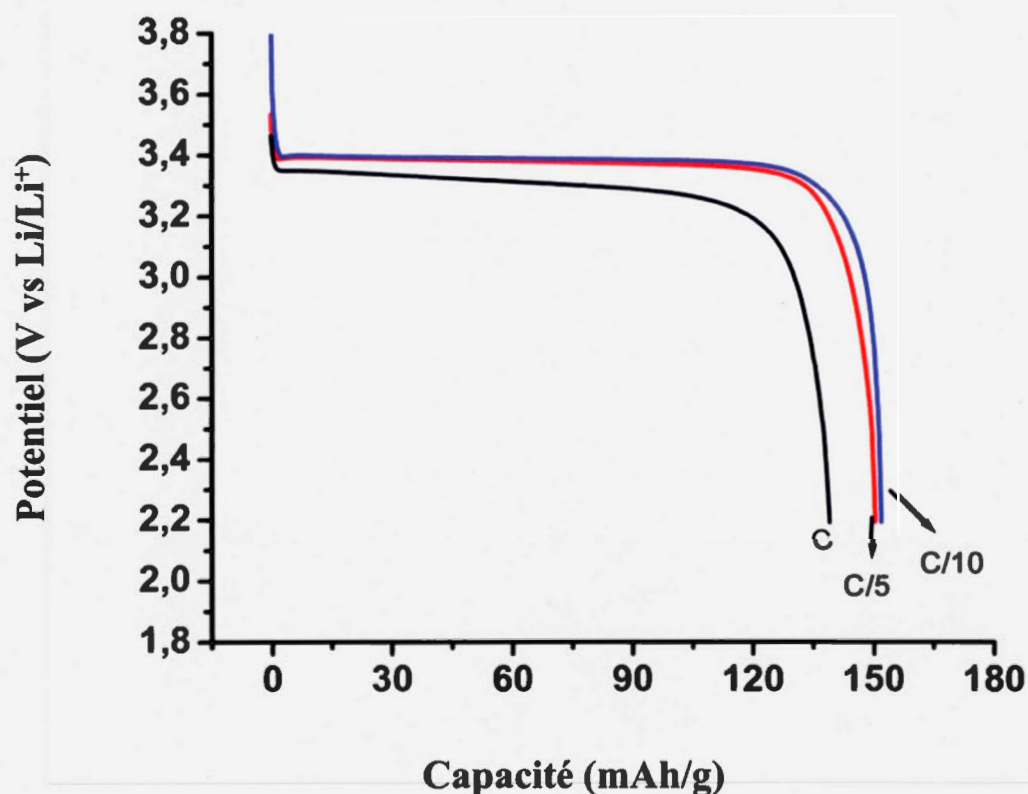


Figure 4.2 Décharge à différentes vitesses. C = 1 heure; C/5 = 5 heures; C/10 = 10 heures.

À la figure 4.2, seuls les derniers cycles d'une série de dix (à C, C/5 et C/10) sont montrés ici. La capacité à faible puissance est de 152 mAh/g et cette valeur est relativement

éloignée de la capacité théorique (170 mAh/g), mais proche des valeurs généralement obtenues avec de telles électrodes. La perte de capacité lorsque la vitesse de charge/décharge augmente est semblable, elle aussi, à celle obtenue avec des systèmes de même type contenant des électrodes similaires^[12, 13, 44, 45]. La figure 4.3 montre l'efficacité coulombique cette même pile: après une quinzaine de cycles, la pile montre une excellente tenue au cyclage, du mois jusqu'à 50 cycles. Ici encore, les résultats concordent avec ce qui est généralement retrouvé dans la littérature pour des systèmes similaires contenant des électrodes semblables^[12, 13, 44, 45].

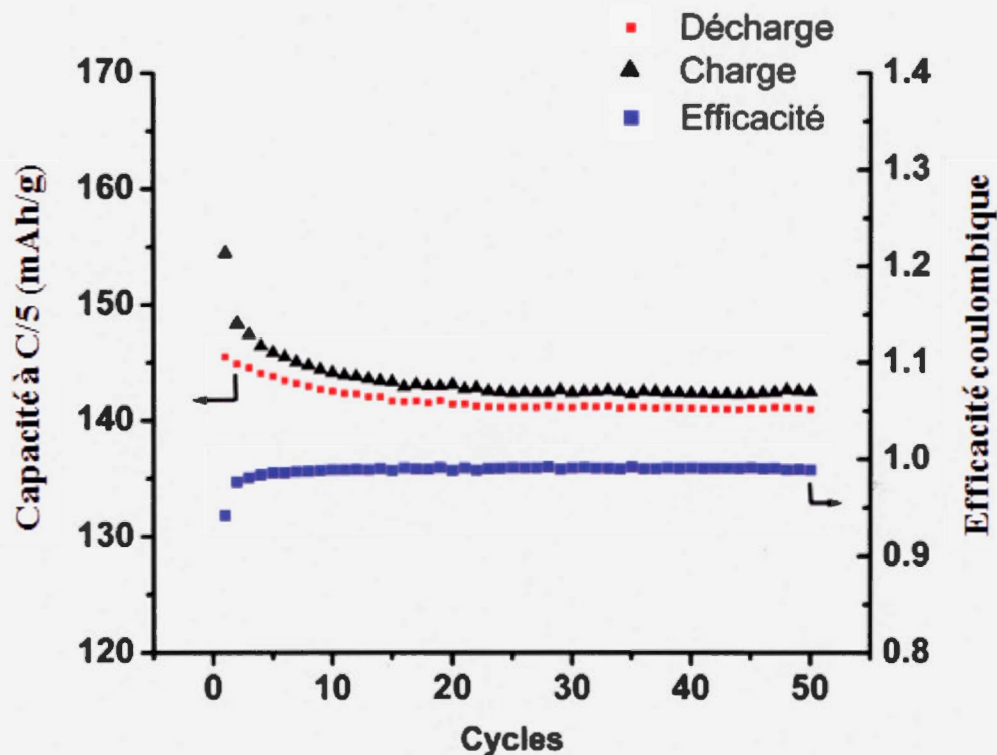


Figure 4.3 Capacité et efficacité coulombique après 50 cycles à C/5 (5 heures). Un cycle équivaut à une charge de 5 heures suivit d'un repos de 60 minutes (circuit ouvert), d'une décharge de 5 heures et finalement d'un autre repos de 60 minutes. L'efficacité coulombique d'un cycle est le rapport entre la capacité obtenue en décharge et la capacité obtenue lors de la charge du même cycle.

4.2 Données obtenues par diffusion stricte

Cette section comprend tous les résultats relatifs à la détermination de D_{eff} qui ont été obtenus par des mesures impliquant strictement la diffusion. Les courbes de potentiels montrées ici ne concernent que l'étape de relaxation, soit lorsque le courant est coupé et que la diffusion seule est responsable du retour à l'équilibre (par réduction du gradient de concentration). La densité de courant est imposée pendant 2 minutes: c'est pourquoi l'échelle de temps des graphes débute à la 120e seconde.

4.2.1 Mesures avec les séparateurs de polypropylène (Celgard 2500)

La figure 4.4 montre les courbes de potentiel en fonction du temps pour des piles boutons contenant respectivement un, deux, trois et quatre séparateurs. Il s'agit de l'enregistrement du potentiel mesuré lorsque le gradient de concentration (créé par l'imposition d'une densité de courant de 1.25 mA/cm^2 pendant 2 minutes) s'amenuise et que le retour à l'équilibre s'effectue progressivement. Ces résultats serviront de bases de comparaison avec la simulation mathématiques.

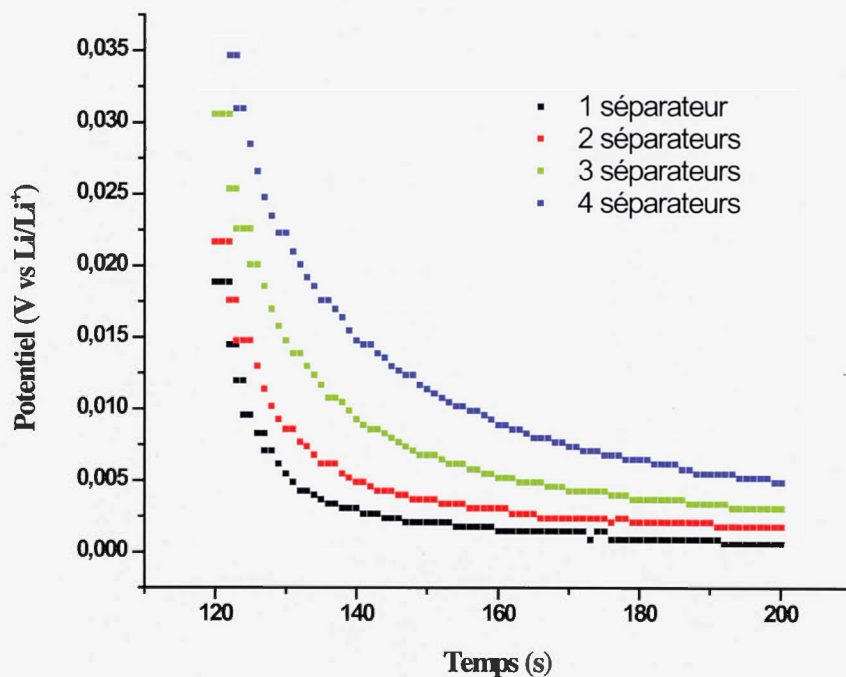


Figure 4.4 Mesure du potentiel (en fonction du temps) lors de l'étape de relaxation, après imposition d'une densité de courant ($1,25 \text{ mA/cm}^2$ pendant 2 minutes) à travers des piles bouton comprenant respectivement un, deux, trois et quatre séparateurs.

Les prochaines figures affichent les courbes présentées ci-haut, avec leur modélisation respective. Le modèle présente la meilleure adaptation aux résultats expérimentaux lorsque qu'une tortuosité de 4,9 ($D_{\text{eff}} = 3,01 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) est imputée au séparateur. À titre de comparaison, en utilisant la valeur de α déterminée à l'aide d'une simulation mathématique par Patel et *al.* (et l'équation 1.9), la tortuosité du séparateur est chiffrée à 4,7 (5% d'écart) ^[15]. Considérant la simplicité du modèle mathématique utilisé par rapport à celui de Patel et son équipe, l'écart est faible.

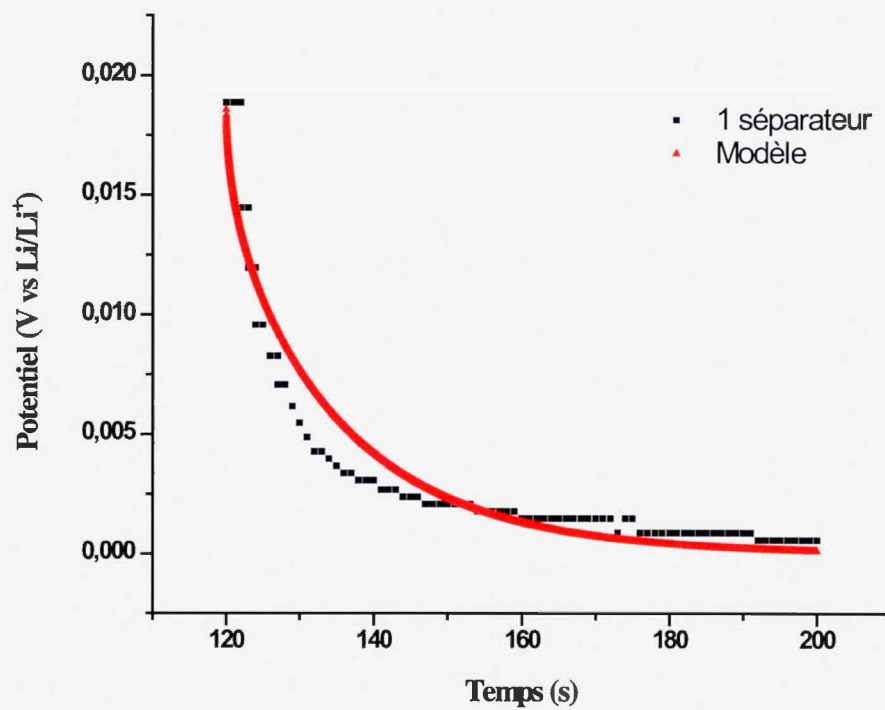


Figure 4.5 Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour un séparateur.

Épaisseur: 25 μm ; porosité: 0,55

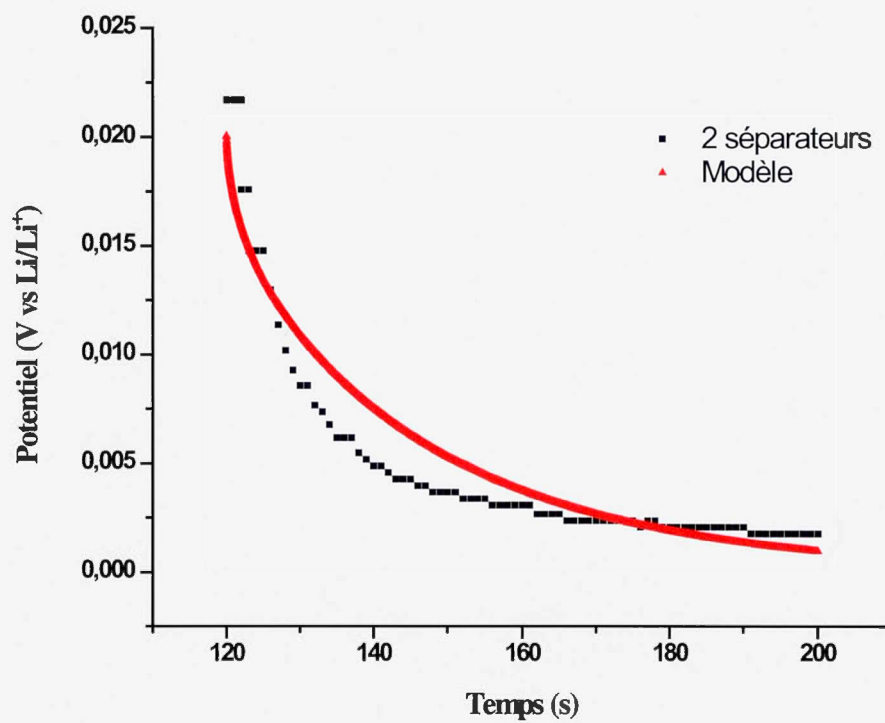


Figure 4.6 Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour deux séparateurs. Épaisseur: 50 μm ; porosité: 0,55

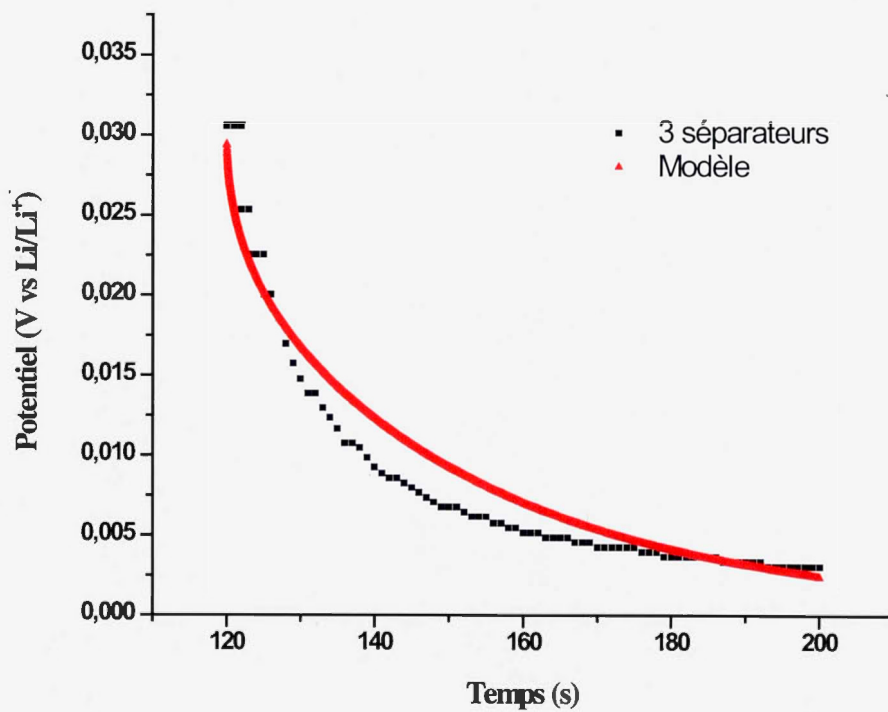


Figure 4.7 Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour trois séparateurs. Épaisseur: 75 μm ; porosité: 0,55

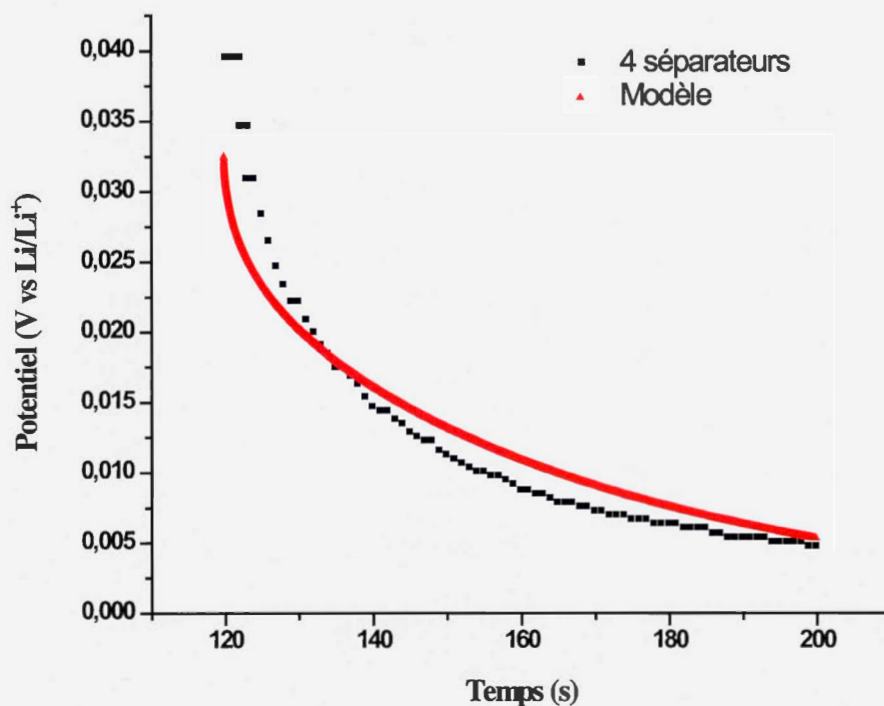


Figure 4.8 Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour quatre séparateurs. Épaisseur: 100 μm ; porosité: 0,55

L'écart semble se creuser d'avantage au fur et à mesure que les séparateurs s'ajoutent à l'intérieur des piles boutons et ce, même si la tortuosité donnée au modèle est la même dans tous les cas (la diffusion ne devrait pas changer lorsque l'épaisseur du séparateur augmente). Il s'agit tout de même des meilleures corrélations obtenues entre le modèle et les valeurs expérimentales, même avec une autre tortuosité. Une des causes expliquant cet écart progressif est probablement relié aux simplifications apportées au modèle mathématique, la principale étant le profil de concentration symétrique. Cette simplification impose un coefficient de diffusion constant et invariable alors qu'en réalité, il est influencé par le gradient de concentration. Comme l'indique l'équation 2.5, la valeur du coefficient de

diffusion d'un ion dépend de sa mobilité (u) et ce, indépendamment de la présence ou de l'absence d'un champ électrique. Lorsqu'il y a un gradient de concentration, des zones riches en ions se créent, alors que d'autres sont appauvries. La mobilité d'un ion est d'autant plus grande dans un milieu pauvre en ions (et inversement restreinte dans un milieu riche); par conséquent, le coefficient de diffusion varie en fonction du gradient de concentration. De plus, les différents graphes affichent un potentiel de départ (120e seconde) de plus en plus élevé alors que s'ajoutent les séparateurs. Ainsi, l'ampleur du gradient de potentiel gagne en importance lorsque le nombre de séparateurs augmente. La variation du coefficient de diffusion est donc d'autant plus grande lorsque la distance entre les électrodes s'agrandit. Cette variation n'est pas prise en compte par le modèle.

L'épaisseur de la couche SEI imposée au modèle peut aussi jouer sur l'écart observé. Le choix de la valeur est tiré d'une publication de Thorat et *al.* (où des piles semblables ont subi un traitement semblable) alors qu'ici, aucun moyen n'a été entrepris pour estimer l'épaisseur de la couche SEI ^[14]. L'épaisseur de cette couche possède une grande influence sur l'aspect du modèle car, même si la distance à parcourir est faible par rapport à l'épaisseur d'un ou plusieurs séparateurs, les ions s'y déplacent beaucoup plus lentement.

Les résultats expérimentaux peuvent aussi expliquer une partie de l'écart observé. Les piles bouton peuvent afficher dès le départ une différence de potentiel « à l'équilibre » étant susceptible de fausser les résultats. Une telle différence de potentiel est visible sur la figure 4.4: les piles comprenant deux et trois séparateurs semblent complètement relaxées (le potentiel ne varie pratiquement plus) alors que le potentiel mesuré est d'environ 5 millivolts. Ce décalage signifie que les deux électrodes de lithium sont à un potentiel différent, alors qu'elles devraient être à un potentiel identique (différence de potentiel = 0) puisque ces électrodes sont semblables. Cette différence de potentiel pourrait être expliquée par une couche SEI d'épaisseur différente à l'anode qu'à la cathode, ou par une différence de surface d'une des deux électrodes. Malgré tout, les piles sont considérées à l'équilibre, celui-ci ayant été défini précédemment, à la section expérimentale: « une faible variation de potentiel (moins d'un millivolt) sur un intervalle de temps d'une minute ». La totalité des piles boutons testées retrouvent cet équilibre à l'intérieur de 600 secondes (10 minutes) et par conséquent, avant chaque polarisation, la pile est considérée à l'équilibre. Cependant, la différence de

potentiel initiale, si elle existe et aussi petite soit-elle, n'a pas été prévue dans la simulation mathématique.

4.2.2 Mesures sur les électrodes poreuses de LFP (sans collecteur de courant)

La figure 4.9 montre la courbe de potentiel en fonction du temps pour une pile bouton contenant une électrode composite incorporant 70% LFP (25% PVDF et 5% carbone). Il s'agit de l'enregistrement du potentiel mesuré lorsque le gradient de concentration (créé par l'imposition d'une densité de courant de 1.25 mA/cm^2 pendant 2 minutes) s'amenuise et que le retour à l'équilibre s'effectue progressivement. Le tableau 4.1 affiche les valeurs de tortuosité de 3 électrodes semblables.

Tableau 4.1 Valeurs de tortuosité obtenues à partir de la modélisation mathématique sur trois électrodes composites de 70% LFP (25% PVDF, 5% carbone).
Niveau de confiance: 95%

Électrode (#)	Épaisseur (μm)	Porosité	Tortuosité
1	58	0,44	3,9
2	49	0,41	3,8
3	62	0,42	3,5
Moyenne	56	0,42	3,7
Marge d'erreur	± 8	$\pm 0,02$	$\pm 0,2$

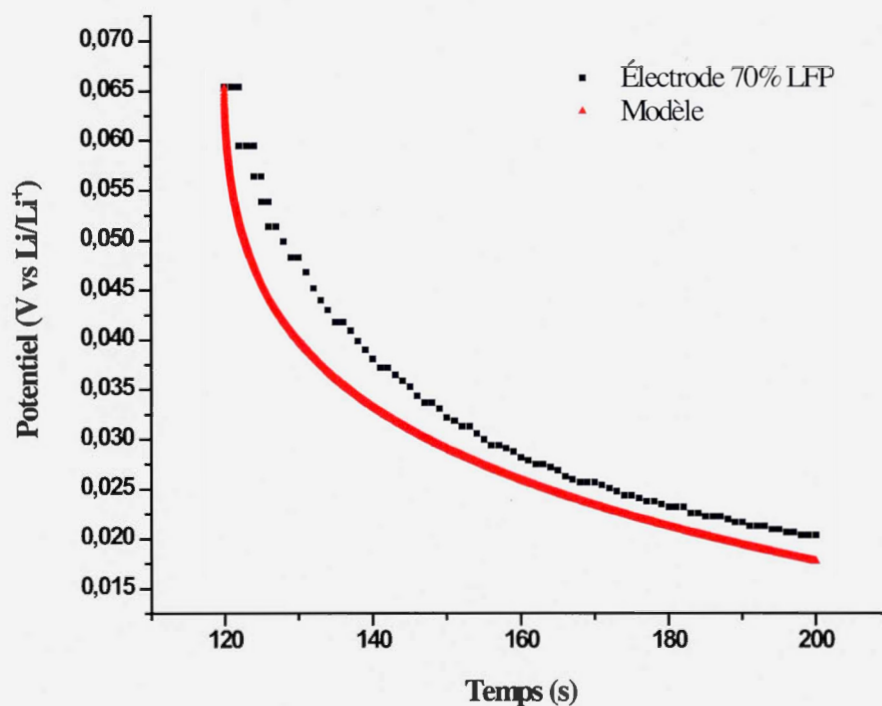


Figure 4.9 Courbe expérimentale et modélisation mathématique pour une électrode de 70% LFP (25% PVDF, 5% carbone). Épaisseur: 58 μm ; porosité: 0,44.

À l'instar des mesures faites avec les séparateurs, la corrélation entre le modèle et les valeurs expérimentales n'est pas idéale: la forme de la courbe ne correspond pas fidèlement aux données expérimentales. Le modèle incorpore les mêmes paramètres reliés à la couche SEI (épaisseur et coefficient de diffusion) que ceux utilisés lors de l'évaluation de la tortuosité d'un séparateur Celgard 2500. Cette tortuosité est d'ailleurs utilisée ici afin de modéliser la chute de potentiel à l'intérieur de la pile et d'évaluer la tortuosité de l'électrode. Les valeurs présentées au tableau 4.1 montrent une similitude indiquant que les mesures par diffusion (appuyées par le modèle mathématique) permettent d'évaluer la tortuosité d'électrodes composites contenant 70% de matière active et ayant des épaisseurs moyennes

de 56 μm . La comparaison avec la littérature demeure difficile, du fait que les électrodes possèdent un pourcentage de LFP de 85% et sont souvent deux fois plus épaisses ^[14]. Néanmoins, l'expression trouvée par Thorat et *al.* montre que

$$\tau = 1.8 \varepsilon^{-0.53} \quad (4.1)$$

et cette expression permet d'évaluer une tortuosité de 2,9 (écart de 28%) pour une porosité moyenne de 0,42 ^[14]. Même si les électrodes comparées ici sont dissemblables, la tortuosité plus élevée obtenue dans le cadre de cette expérience s'explique par le fait que l'électrode possède une plus large part de PVDF, celui-ci étant moins perméable au passage des ions présent dans l'électrolyte.

Bref, les mesures strictement par diffusion offrent l'avantage d'émuler l'environnement quasi réel d'une électrode composite utilisée dans les piles Li-ion. De plus, l'assemblage standardisé des piles boutons permet d'obtenir des systèmes électrochimiques très semblables et les mesures galvanostatique offrent une simplicité théorique et expérimentale séduisante. Une modélisation mathématique est toutefois indispensable et cette simulation devrait, elle aussi, représenter l'environnement réel entourant une électrode de pile Li-ion. Le modèle utilisé ici prend en compte des valeurs tirées de la littérature (SEI, coefficient de diffusion intrinsèque) alors que celles-ci, avec plus de rigueur et de temps, auraient pu être évaluées en laboratoire afin de les adapter au système électrochimique utilisé. Certains raccourcis géométriques et mathématiques ont peut-être permis de simplifier la modélisation, mais ceux-ci affectent la précision de la simulation.

4.3 Mesures et données obtenues strictement par migration (cellule électrochimique en verre).

Dans cette section, l'évaluation de D et la validation de la technique électrochimique selon la loi d'Ohm seront présentées. Par la suite, les tests avec les séparateurs de polypropylène (D_{eff} et τ) seront exposés, suivi par les mesures de ces mêmes paramètres pour les électrodes composites de LiFePO_4 . Les figures 3.7 et 3.8 rappellent la schématisation du système électrochimique utilisé lors des mesures présentées dans cette section.

4.3.1 Mesures permettant l'évaluation du coefficient de diffusion intrinsèque moyen (D) dans une solution de 0,2M LiClO_4 dans le carbonate de propylène.

Afin d'évaluer D , plusieurs valeurs de courant sont imposées et leur variation de potentiel respective est enregistrée. Ensuite, les dimensions du canal sont variées (surface et longueur) et la même série de courants est appliquée (figure 4.10). La pente des courbes représente la résistance et les indices numériques se rapportent au tableau 4.2.

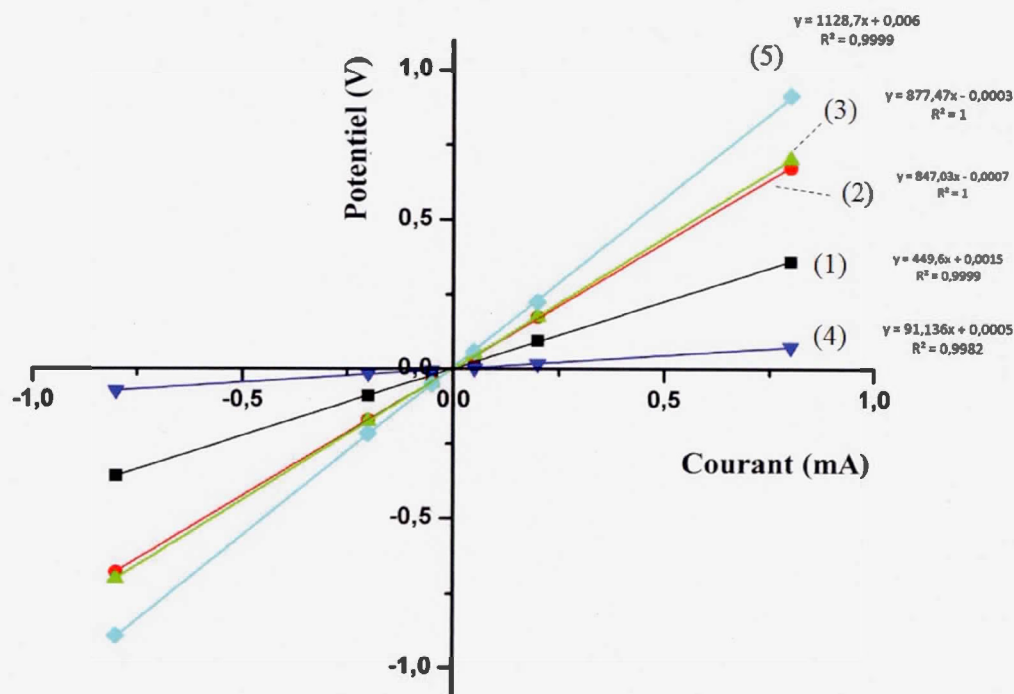


Figure 4.10 Relation ohmique (courbes E vs I) pour la détermination de D dans une solution de LiClO_4 0,2M dans le carbonate de propylène. La pente des courbes donne la valeur de la résistance de la solution pour chacune des valeurs de L et S choisies (en Ω dans l'équation de la courbe).

Le tableau 4.2 affiche les résultats de la détermination de D dans une solution de LiClO_4 0,2M dans le carbonate de propylène. En variant la dimension (longueur et surface) du canal, la valeur de la résistance varie elle aussi. La résistivité de la solution, quant à elle, devrait toujours avoir toujours la même valeur et les calculs montrent effectivement une très faible variation. De même, les valeurs de D se situent tous autour de la même valeur, soit la valeur moyenne des cinq essais: $2,30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tableau 4.2 Mesures strictement par migration servant à la détermination du coefficient de diffusion intrinsèque (D), dans une solution de LiClO_4 0,2M dans le carbonate de propylène (à 20°C). Les valeurs de D sont calculées à l'aide de l'équation 2.22. Niveau de confiance: 95%.

#	Distance (cm)	Surface (cm^2)	Résistance (Ω)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
1	0,1	0,13	450	584	$2,25 \times 10^{-6}$
2	0,3	0,20	847	565	$2,31 \times 10^{-6}$
3	0,3	0,20	877	584	$2,27 \times 10^{-6}$
4	0,1	0,63	91	574	$2,34 \times 10^{-6}$
5	0,3	0,15	1129	564	$2,31 \times 10^{-6}$
Valeur Moyenne					2.30×10^{-6} $\pm 3 \times 10^{-8}$

Les petits écarts observés peuvent provenir de petites variations de température (créant une certaine convection et faisant varier la résistivité) ou de la présence d'impuretés déjà présentes dans la boîte à gants. Malgré cela, l'intervalle de confiance montre que les mesures sont précises et que ces écarts sont négligeables. Une fois la valeur de D connue, les mesures de tortuosité peuvent débuter. Avant d'entamer les mesures sur des électrodes composites de piles Li-ion, il est nécessaire de s'assurer que la technique puisse mesurer de manière reproductible une valeur de τ .

4.3.2 Mesures de tortuosité sur des membranes de polypropylène (séparateur) Celgard 2500

Les figures 4.11 et 4.12 montrent respectivement les courants imposés (en fonction du temps) ainsi que la différence de potentiel mesurée (toujours en fonction du temps) lors des mesures où deux séparateurs Celgard 2500 ont été placés au centre de la cellule électrochimique.

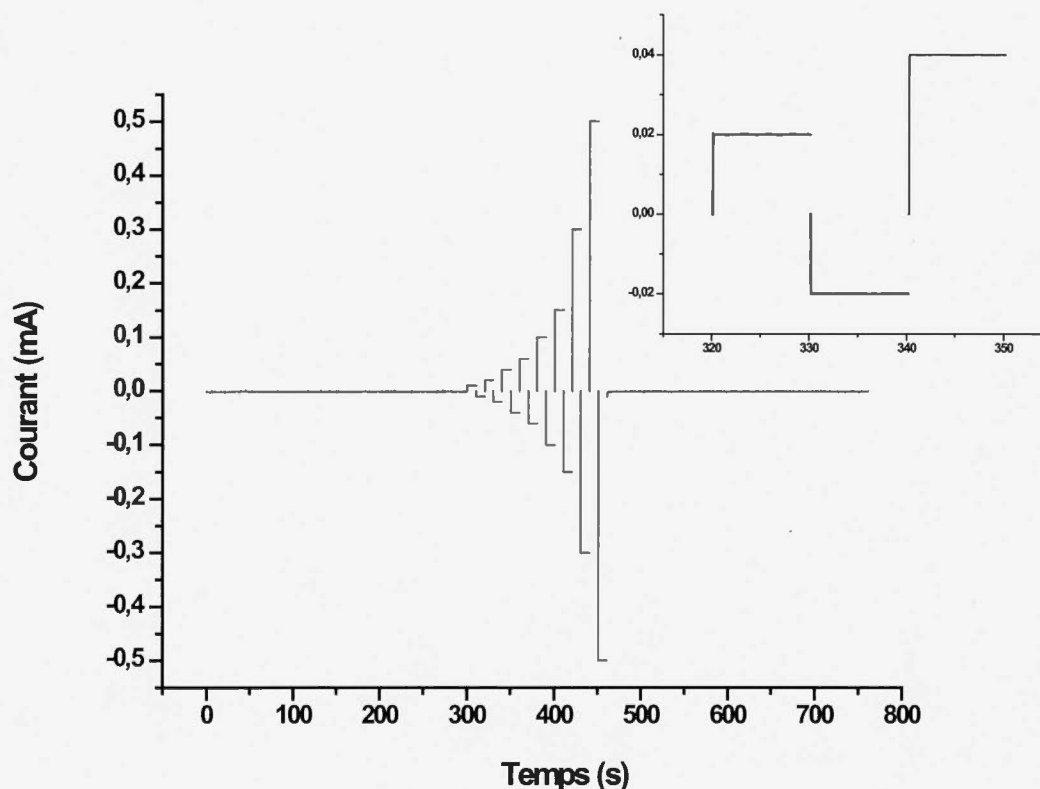


Figure 4.11 Courants imposés en fonction du temps, tels que mesurés par le potentiostat lors des mesures de tortuosité de deux séparateurs Celgard 2500 ($25\ \mu\text{m}$ d'épaisseur chacun, $\varepsilon = 0,55$). En mortaise, grossissement d'une fraction des mesures montrant la partie linéaire.

L'obtention d'un domaine linéaire est garant de la stabilité des mesures. Il démontre une résistance constante ($E = RI$), démontrant par le fait même qu'aucune réaction n'a lieu à la surface des électrodes de pseudo-référence. De plus, le potentiel pratiquement nul obtenu lors des mesures en circuit ouvert (0-300 secondes et 461-760 secondes) montre que les électrodes de pseudo-référence sont stables en début de parcours, mais aussi après l'imposition des courants. Cela se traduit par le fait que les électrodes de pseudo-référence n'ont pas été affectées par aucune détérioration lors des mesures.

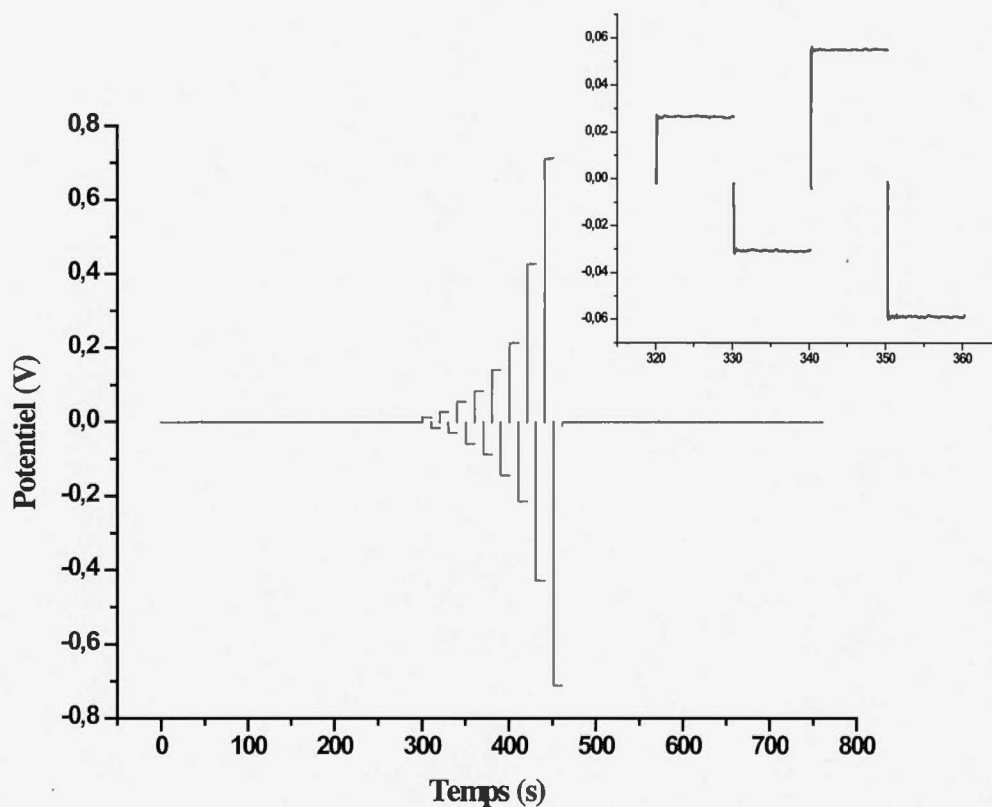


Figure 4.12 Réponse en potentiel (en fonction du temps) enregistrée suite à l'imposition des courants montrés à la figure 4.11. En mortaise, grossissement d'une fraction des mesures montrant la partie linéaire.

Chacune des deux figures affichent un grossissement d'une fraction des mesures, afin de montrer la partie linéaire de la courbe où seront choisies les données. Celles-ci serviront ensuite à construire la courbe du potentiel en fonction du courant, et permettront finalement de vérifier la relation d'Ohm. Une telle courbe, pour un système contenant deux séparateurs, est montrée à la figure 4.13.

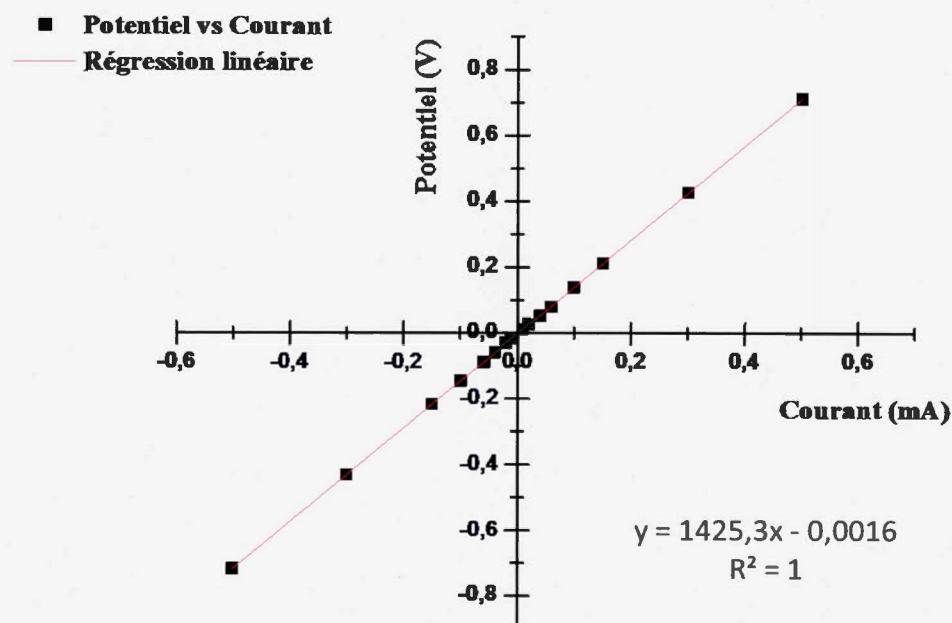


Figure 4.13 Relation ohmique (courbes E vs I) pour la détermination de D_{eff} dans un système comportant deux séparateurs Celgard. Solution LiClO_4 0,2M dans le carbonate de propylène. La pente de la courbe donne la valeur de la résistance (en Ω dans l'équation de la courbe).

Chaque point de cette courbe correspond à une lecture de potentiel dans la partie linéaire (généralement la 10e seconde de lecture) pour chaque courant imposé. Tel que prévu, la résistance demeure constante et ceci confirme le bon fonctionnement de la méthode électrochimique. La technique doit maintenant permettre l'évaluation de la tortuosité pour plusieurs membranes poreuses identiques. Le tableau 4.3 affiche les valeurs de D_{eff} lorsque les mesures sont prises avec un, deux, trois et quatre séparateurs.

Tableau 4.3 Mesures de D_{eff} pour un, deux, trois et quatre séparateurs Celgard 2500.
L'appendice A montre les courbes permettant l'obtention des valeurs affichées dans ce tableau. Niveau de confiance: 95%

N séparateurs	D_{eff} (cm^2/s)	Marge d'erreur (cm^2/s)
1	$3,33 \times 10^{-7}$	$\pm 4 \times 10^{-8}$
2	$3,09 \times 10^{-7}$	$\pm 8 \times 10^{-8}$
3	$3,24 \times 10^{-7}$	$\pm 1 \times 10^{-7}$
4	$3,01 \times 10^{-7}$	$\pm 1 \times 10^{-7}$

La marge d'erreur sur ces valeurs est assez importante, surtout pour les mesures prises avec trois et quatre séparateurs (>30%). La figure 4.14 affiche d'ailleurs l'ensemble des résultats du calcul de tortuosité, où la marge d'erreur est visible graphiquement. Pour l'évaluation de la tortuosité moyenne d'un séparateur Celgard 2500, la technique donne une valeur de $4,0 \pm 0,9$ (calculée à l'aide des équations 2.22 et 1.6). Il existe très peu de données sur la mesure directe de la tortuosité d'un séparateur Celgard 2500, mais à l'aide de simulations mathématiques, Patel et *al.* obtiennent une tortuosité de 4,7 pour ce type de séparateur ^[15]. La technique utilisant les mesures par diffusion (appuyée par la modélisation mathématique) permet d'obtenir une meilleure évaluation de la tortuosité d'un séparateur (5% d'écart sur la valeur de Patel et *al.*).

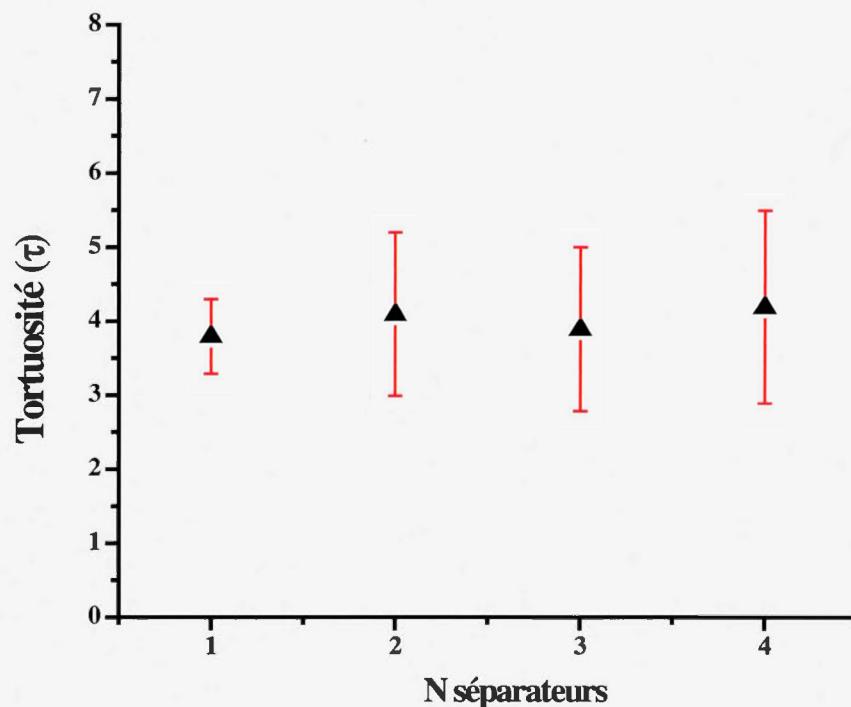


Figure 4.14 Tortuosité mesurée pour N séparateurs Celgard 2500. La valeur moyenne de tortuosité pour un système comportant un séparateur est de $4,0 \pm 0,9$.

Comme il s'agit d'une mesure directe, les causes de cet écart se doivent donc d'être obligatoirement expérimentales, alors que Patel évalue la tortuosité à l'aide d'une simulation mathématique ^[15]. Il est important de réfléchir aux causes de cet écart car, bien que l'étendue des valeurs obtenues rejoint les valeurs cibles de Patel et *al.* (95% de chance de se retrouver entre 3,1 et 4,9), l'écart n'en demeure pas moins important et garant, certainement, des faiblesses de la méthode. Une première cause de cet écart réside dans le fait que les électrodes de pseudo-référence sont substantiellement éloignées l'une de l'autre. En effet, la distance entre elles est de l'ordre du millimètre alors que l'épaisseur d'un séparateur est de l'ordre du micromètre. Par conséquent, lorsque plusieurs séparateurs sont empilés les uns sur

les autres (épaisseur de 50, 75 et 100 μm), la distance entre les pseudo-références ne varie pas suffisamment pour que celle-ci soit mesurable avec précision. L'empilement lui-même peut aussi causer certains écarts de mesure: les séparateurs doivent être parfaitement alignés et empilés de manière étanche entre les deux plaques de PET. L'étanchéité du système pourrait elle aussi être en cause et ce malgré le fait qu'aucune fuite d'électrolyte n'ait été observée. Cependant, il est possible que la solution ait pu contourner le ou les séparateurs, sans fuir de la cellule. Ainsi, l'apparence de tortuosité du séparateur peut s'en trouver diminuée. Des vibrations peuvent avoir causé de petits effets convectifs menant à une évaluation différente du coefficient de diffusion effectif que celle mesurée lorsque seule la migration est responsable du déplacement des ions.

4.3.3 Mesures de tortuosité sur des électrodes composites de LiFePO_4

Les figure 4.15 et 4.16 montrent respectivement le courant imposé et la réponse en potentiel lors de mesures de tortuosité sur une électrode composite faite de 70% LFP, 25% PVDF et 5% carbone (solution de LiClO_4 0,2M dans le carbonate de propylène).

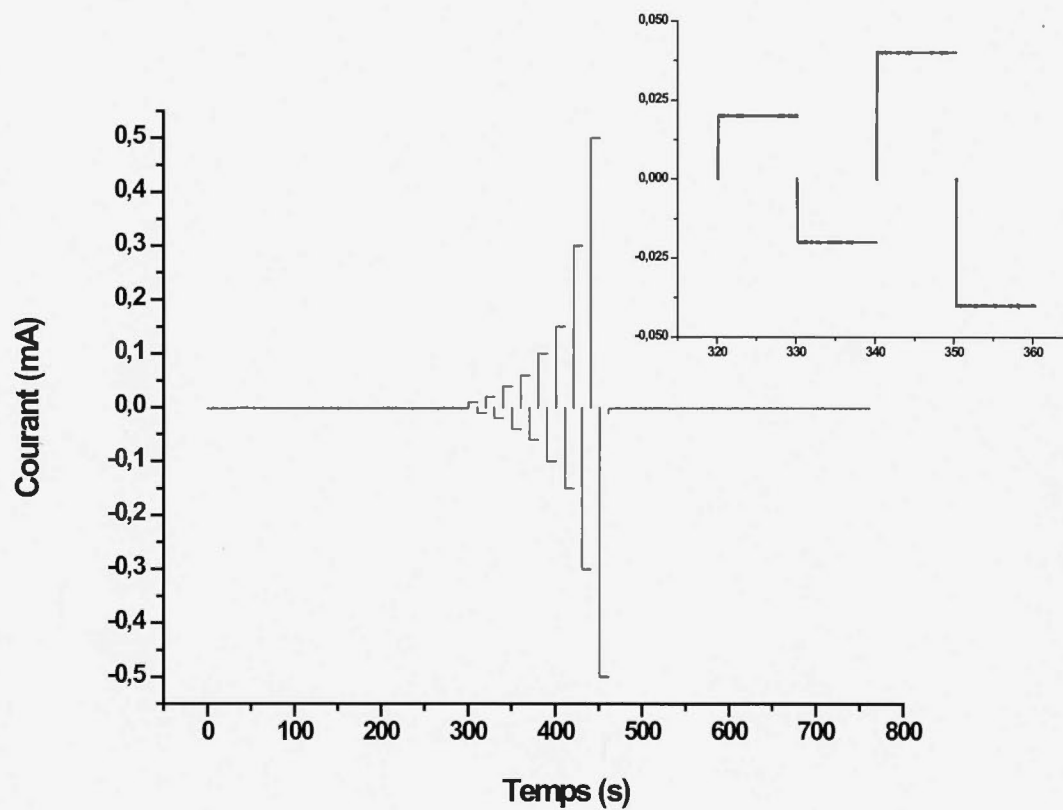


Figure 4.15 Courants imposés en fonction du temps, tels que mesurés par le potentiostat lors des mesures de tortuosité d'une électrode composite de LiFePO_4 . En mortaise, grossissement d'une fraction des mesures montrant la partie linéaire.

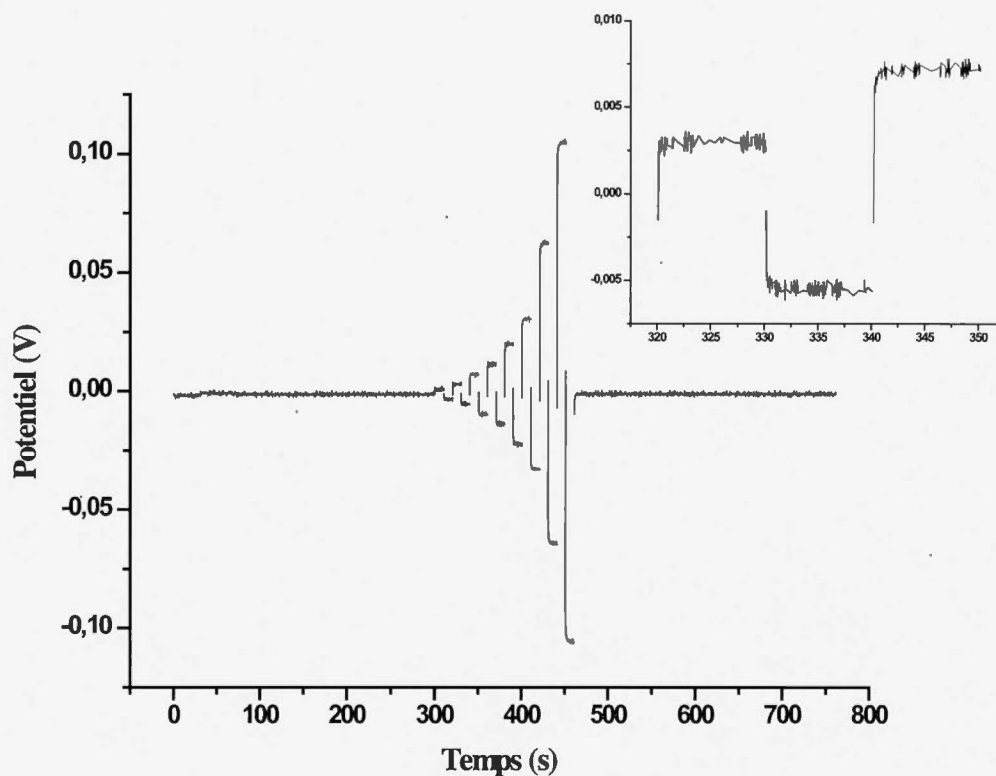


Figure 4.16 Réponse en potentiel (en fonction du temps) enregistrée suite à l'imposition des courants montrée à la figure 4.15. En mortaise, grossissement d'une fraction des mesures montrant la partie linéaire.

La figure 4.17 affiche la relation ohmique existant entre le courant imposé et le potentiel mesuré. Ici, les mesures électrochimiques montrent une résistance constante, conséquente avec l'absence de réactions parasites ou de détérioration des électrodes de pseudo-références.

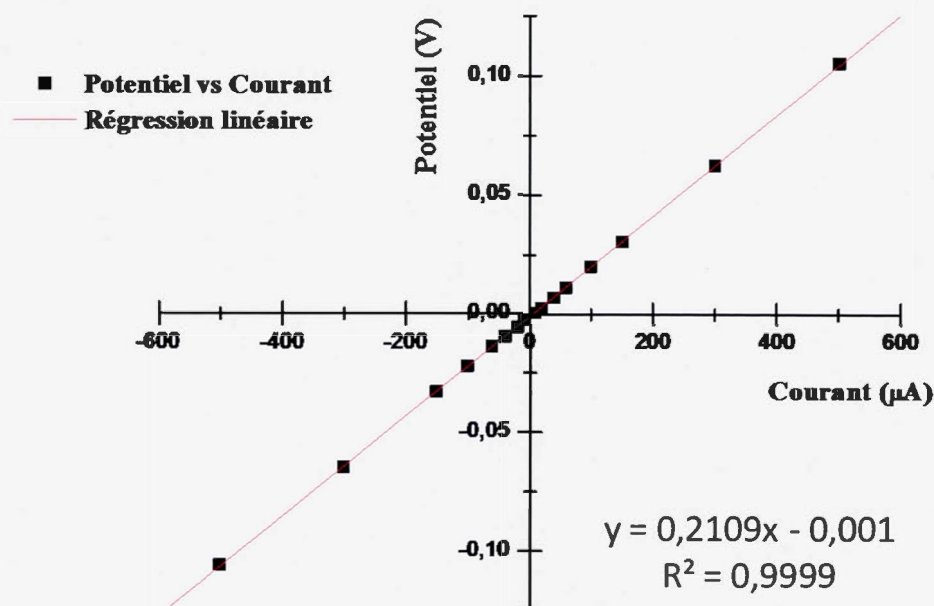


Figure 4.17 Graphe du potentiel en fonction du courant servant à la détermination de D_{eff} et de τ d'une électrode composite de LiFePO_4 . La pente de la droite donne la résistance du système (en Ω dans l'équation de la courbe).

Le tableau 4.4 affiche les différentes compositions d'électrodes (ainsi que leur porosité moyenne) qui ont été utilisées lors des mesures. Les valeurs sont dites "moyennes" parce qu'elles regroupent plusieurs mesures d'électrodes de même composition (voir appendice A.2). La marge d'erreur sur ces mesures est montrée à la figure 4.18, où les valeurs de tortuosité pour chaque composition d'électrode sont calculées.

Tableau 4.4 Composition et porosité des différentes électrodes composites de LiFePO_4 , ainsi que la valeur du coefficient de diffusion effectif moyen.

LFP (%)	PVDF (%)	Carbone (%)	Porosité moyenne	D_{eff} moyen (cm^2/s)
5	90	5	0,19	$3,21 \times 10^{-8}$
15	80	5	0,27	$6,14 \times 10^{-8}$
25	70	5	0,32	$1,00 \times 10^{-7}$
35	60	5	0,32	$1,28 \times 10^{-7}$
45	50	5	0,38	$2,24 \times 10^{-7}$
70	25	5	0,41	$3,76 \times 10^{-7}$

Le PVDF étant relativement imperméable au passage des ions Li^+ , il est normal de constater une diffusion beaucoup plus lente lorsque celui-ci est présent en grande proportion dans l'électrode. Les compositions d'électrodes possédant moins de 70% de LiFePO_4 ne représentent pas ce qui est utilisé dans les piles Li-ion pratiques, mais ces électrodes permettent tout de même de montrer que la technique peut évaluer la tortuosité de membranes poreuses peu conventionnelles.

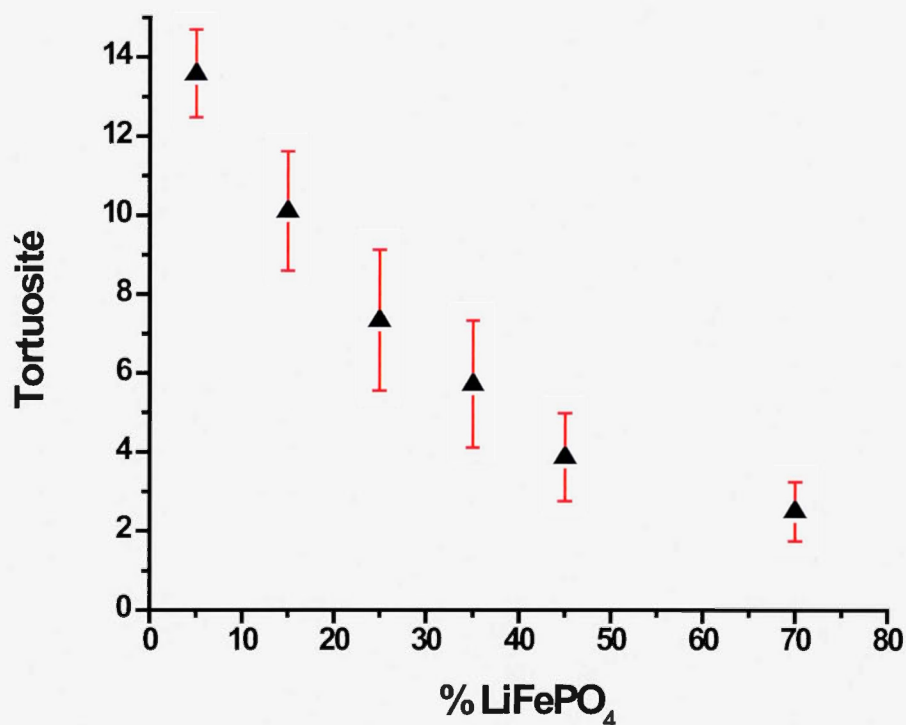


Figure 4.18 Tortuosité mesurée pour plusieurs compositions d'électrodes à base de LiFePO₄. La tortuosité moyenne d'une électrode contenant 70% de LFP s'élève à $2,6 \pm 0,8$. Marge d'erreur calculée avec un niveau de confiance de 95%.

Les tortuosités calculées montrent une marge d'erreur importante (à l'instar des valeurs calculées pour les séparateurs) et les raisons expérimentales expliquant ces variations ne diffèrent pas de celles mentionnées précédemment. De plus, il n'est pas question ici d'électrodes standardisées, conséquemment les différences au niveau structural pour des électrodes de même composition ont un impact sur la valeur de tortuosité. Outre ces facteurs affectant la précision des mesures, il est intéressant de remarquer à quel point le paramètre de tortuosité ne dépend pas seulement de la porosité, mais aussi du type(s) de particule(s) composant l'électrode ^[15].

La valeur de tortuosité moyenne obtenue pour une électrode contenant 70% de LFP est de $2,6 \pm 0,8$. Celle-ci s'écarte de la valeur calculée à partir des mesures effectuées strictement par diffusion (écart de 30% relativement à une tortuosité de 3,7). La fabrication d'électrodes sans collecteur de courant, contenant plus de 70% de matière active, s'est avérée difficile car les propriétés mécaniques de telles électrodes rendent celles-ci fragiles et cassantes. Il est alors impossible de comparer des électrodes ayant 85% de matière active, présentant d'avantage de caractéristiques semblables (comme la porosité, par exemple), avec celles utilisée par Thorat et son équipe ^[14]. De plus, la méthode par migration semble évaluer à la baisse les valeurs de tortuosité (séparateurs et électrodes) et par conséquent, l'hypothèse selon laquelle les ions ont la possibilité de contourner la membrane insérée dans la cellule électrochimique devient de plus en plus plausible. Une autre cause d'erreur est le fait que l'électrode poreuse peut accumuler des charges à sa surface (comme un condensateur) du fait de sa conductivité électronique (phénomène qui n'arrive pas avec les séparateurs). La différence de potentiel mesurée en serait alors biaisée par cette perte de charges. Cet effet n'a cependant pas été mesuré.

Au final, le principal avantage de la technique par migration est de permettre une mesure directe (sans l'aide d'un modèle mathématique) du coefficient de diffusion effectif et, du même coup, de la tortuosité. Cependant, l'obtention d'un système étanche et reproductible demeure difficile. Comparativement à la fabrication standardisée de pile bouton (technique par diffusion), cette difficulté devient un désavantage notable. Il aura fallu fabriquer des dizaines d'électrodes poreuses sans collecteur de courant, ainsi qu'effectuer une foule de mesures avant d'obtenir des analyses suffisamment précises. Les mesures de tortuosité évaluées strictement par migration présentent d'ailleurs des marges d'erreur plus importantes et des valeurs plus faibles (comparativement à la littérature) que les mesures de tortuosité issues de la technique par diffusion.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, il aura été question de développer deux techniques permettant l'analyse du transport de masse à l'intérieur des principales composantes (électrolyte, séparateur, électrode composite) d'une pile Li-ion typique. La première technique consistait à minimiser les apports convectifs et migratoires et à n'utiliser que le seul mode de diffusion, afin d'évaluer le coefficient de diffusion des ions Li^+ . La deuxième méthode, quant à elle, minimisait plutôt les modes diffusifs et convectifs au profit de la migration.

Afin de réaliser les mesures par diffusion permettant l'évaluation du coefficient de diffusion (1ère méthode), des piles de type bouton ont été assemblées, chacune contenant un électrolyte (LiPF_6 1M dans 1:1 carbonate d'éthylène et carbonate de diéthyle) et un différent nombre de séparateurs (un, deux, trois et quatre), ainsi que des électrodes de lithium métallique. La première étape consistait à imposer une densité de courant afin de créer un gradient de concentration dans la pile. Le courant a ensuite été interrompu et la différence de potentiel enregistrée (en fonction du temps), au fur et à mesure que le gradient de concentration s'amenuisait et que la pile retournait vers son potentiel d'équilibre. Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés à une simulation mathématique, afin d'établir la valeur du coefficient de diffusion effectif et la valeur de la tortuosité. Celle-ci a été évaluée à 4,9 pour un séparateur Celgard 2500 (porosité de 0,55; épaisseur de 25 μm). Étant donné la différence existante entre le modèle et l'expérience, la méthode ne peut être validée sans approfondir d'avantage les manipulations expérimentales et améliorer le modèle.

Dans un second temps, des piles de type bouton contenant une électrode composite de 70% LiFePO_4 (25% PVDF, 5% Carbone), sans collecteur de courant, ont été assemblées. Suivant le même traitement que celui explicité précédemment, l'évaluation de la tortuosité moyenne pour une électrode composite (porosité moyenne de 0,42; épaisseur moyenne de 52 μm) aura permis d'obtenir une valeur de 3,7.

La deuxième technique était basée sur des mesures de coefficient de diffusion obtenu strictement par migration. À partir d'une cellule électrochimique spécialement conçue au laboratoire afin d'éliminer tout gradient de concentration, le coefficient de diffusion intrinsèque des ions présents dans l'électrolyte (LiClO_4 1M dans carbonate de propylène) a été évalué à $2,30 \times 10^{-6} \pm 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette mesure a été effectuée en enregistrant la différence de potentiel créée par le passage des ions et ce, suite à l'imposition d'un courant. En insérant successivement un, deux, trois et quatre séparateurs Celgard 2500, le coefficient de diffusion effectif d'un seul séparateur a été évalué, ainsi que la tortuosité. Celle-ci se chiffre à $4,0 \pm 0,9$.

Dans un second temps, une électrode composite de 70% LiFePO_4 (25% PVDF, 5% Carbone), sans collecteur de courant, a été insérée au centre de la cellule électrochimique. Suite aux mesures décrites précédemment, la tortuosité moyenne d'une électrode composite (porosité moyenne de 0,41; épaisseur moyenne de $54 \mu\text{m}$) s'est élevée à $2,6 \pm 0,9$.

En comparant les résultats à ceux trouvés dans la littérature, la technique de mesure n'utilisant que le mode de diffusion s'est avérée plus exacte que la technique utilisant strictement le mode de migration. Le système électrochimique utilisé est d'ailleurs plus standardisé (pile de type bouton) et l'assemblage d'un tel système s'est vu alors plus facilement reproductible. La technique en est-elle valable pour autant? Plus de recherche est nécessaire pour pouvoir l'affirmer. La technique par migration possède cependant l'avantage de permettre une mesure directe de la tortuosité (sans l'aide d'une simulation mathématique), mais les résultats expérimentaux ont montrés de grandes marges d'erreur.

Il s'est avéré difficile de fabriquer des électrodes sans collecteur de courant contenant plus 70% de LiFePO_4 , même si plusieurs techniques de fabrication ont été expérimentées. La technique avec le gallium s'est avérée trop destructive pour les électrodes, alors que le PVDF utilisé à l'origine ne donnait pas de stabilité mécanique aux membranes de LiFePO_4 . L'évaluation directe du transport de masse demande plusieurs ajustements, notamment dans la façon dont les membranes poreuses sont insérées dans la cellule électrochimique. Un grand nombre de mesures par migration ont été réalisées avant d'avoir la possibilité d'obtenir des mesures suffisamment précises du coefficient de diffusion effectif. La fabrication d'électrodes

de pseudo-références stables, ainsi que plusieurs problèmes d'étanchéité, auront été à l'origine de ces nombreuses mesures. Des données encore plus précises pourraient servir d'intrant à l'élaboration d'une modélisation beaucoup plus vaste, visant à simuler la totalité du transport de masse à l'intérieur d'une pile Li-ion.

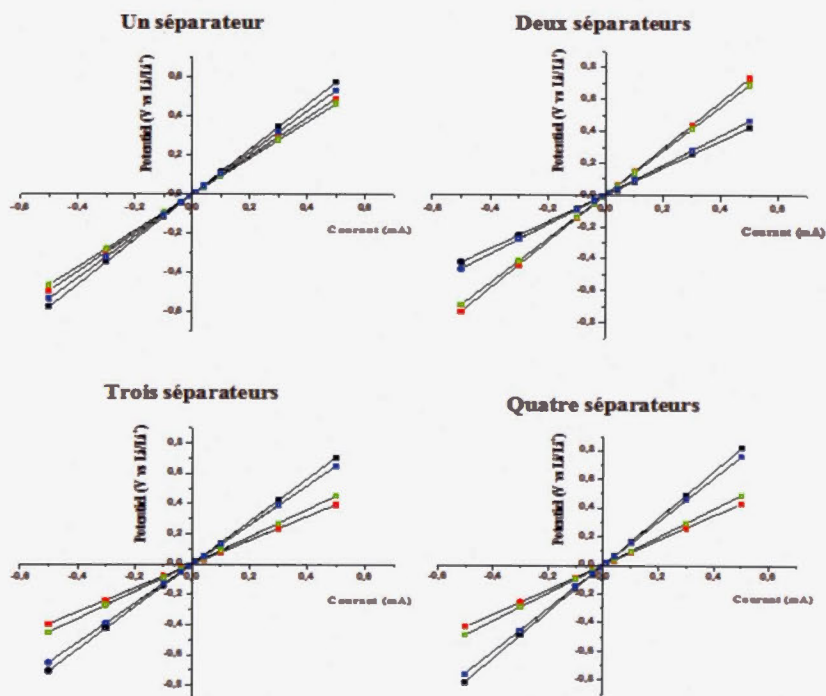
Du point de vue de la technique d'évaluation par migration, le prochain pas à faire est sans aucun doute la réalisation d'électrodes composites (sans collecteur de courant) ayant 85% de LFP. Ces électrodes devraient mieux émuler celles retrouvées dans les piles Li-ion et permettre des comparatifs plus précis entre les valeurs expérimentales et celles de la littérature. Une approche qui permettrait d'utiliser des électrodes possédant toujours leur collecteur de courant sera peut-être à envisager, afin de rester le plus fidèle possible à la réalité. Pour la technique par diffusion, quant à elle, l'amélioration du modèle est impérative, soit par la définition d'une meilleure géométrie (épaisseur de la SEI, par exemple) ou par la suppression de certaines simplifications.

APPENDICE A

DONNÉES POUR MESURE PAR MIGRATION

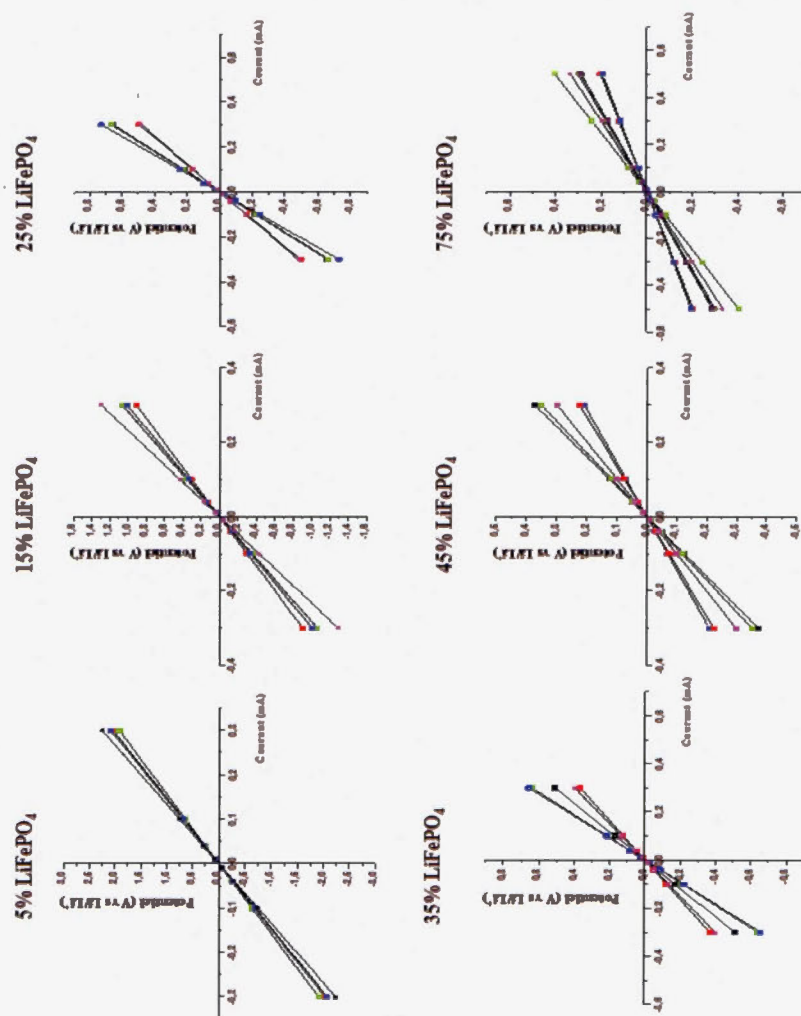
A.1 Séparateurs

Les valeurs présentées dans la section résultats sont une moyenne des mesures réalisées sur différents échantillons. Ici, il s'agit d'une mesure sur quatre échantillons différents et ce, pour chaque système (un, deux, trois et quatre séparateurs).



A.2 Électrodes de LiFePO_4

Les valeurs présentées dans la section résultats sont la moyenne des mesures réalisées sur différents échantillons. Ici, une mesure est prise pour chaque échantillon et ce, pour chaque système (5%, 15%, 25%, 35%, 45% et 70% LiFePO_4). La moyenne présentée à la section résultat est donc la moyenne de ses quatre mesures.



BIBLIOGRAPHIE

1. Mathis, P., *Les énergies: comprendre les enjeux*. 2011, Versailles: Quae editions.
2. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chemistry of Materials, 2010. **22**: p. 587-603.
3. Lisbona, D. and T. Snee, *A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries*. Process Safety and Environmental Protection, 2011. **89**: p. 434-442.
4. Zaghib, K., et al., *An improved high-power battery with increased thermal operating range: C-LiFePO₄ // C-Li₄Ti₅O₁₂*. Journal of Power Sources, 2012. **216**: p. 192-200.
5. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-67.
6. Dunn, B., H. Kamath, and J.M. Tarascon, *Electrical energy storage for the grid: a battery of choices*. Science, 2011. **334**(6058): p. 928-35.
7. Winter, M. and R.J. Brodd, *What are batteries, fuel cells and supercapacitors*. Chemical Reviews, 2004. **104**: p. 4245-4269.
8. Sharma, P. and T.S. Bhatti, *A review on electrochemical double-layer capacitors*. Energy Conversion and Management, 2010. **51**: p. 2901-2912.
9. Kötz, R. and M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2483-2498.
10. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*. Nature Materials, 2008. **7**(11): p. 845-54.
11. Mayé, P., *Générateurs Electrochimiques*. 2010, Paris: Dunod.
12. Goodenough, J.B. and K.S. Park, *The Li-ion rechargeable battery: a perspective*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(4): p. 1167-76.
13. Yu, D.Y.W., et al., *Effect of Electrode Parameters on LiFePO₄ Cathodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(5): p. A835-A839.
14. Thorat, I.V., et al., *Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials*. Journal of Power Sources, 2009. **188**: p. 592-600.

15. Patel, K.K., J.M. Paulsen, and J. Desilvestro, *Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators*. Journal of Power Sources, 2003. **122**: p. 144-152.
16. Xu, K., *Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4303-417.
17. Park, M., et al., *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2010. **195**: p. 7904-7929.
18. Winter, M., et al., *Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Advanced Materials, 1998. **10**(10): p. 725-762.
19. Arora, P. and Z.J. Zhang, *Battery separators*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4419-62.
20. Abraham, K.M., *Directions in secondary lithium battery research and development*. Electrochimica Acta, 1993. **38**(9): p. 1233-1248.
21. Masquelier, C. and L. Croguennec, *Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries*. Chemical Reviews, 2013. **113**: p. 6552-6591.
22. Nazri, G.-A. and G. Pistoia, *Lithium Batteries*. 2009, New York: Springer.
23. Cho, J., et al., *Enhanced structural stability of α -LiMnO₂ by sol-gel coating of Al₂O₃*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(1): p. 18-20.
24. Amatucci, G.G., et al., *Materials' effects on the elevated and room temperature performance of CLiMn₂O₄ Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 1997. **69**: p. 11-25.
25. Prosini, P.P., et al., *A new synthetic route for preparing LiFePO₄ with enhanced electrochemical performance*. Journal of the Electrochemical Society, 2002. **149**(7): p. A886-A890.
26. Andersson, A.S., et al., *Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study*. Solid State Ionics, 2000. **130**.
27. Kobayashi, G., et al., *Isolation of solid solution phases in size-controlled Li_xFePO₄ at room temperature*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**: p. 395-403.
28. Matsui, H., et al., *Open-circuit voltage study on LiFePO₄ olivine cathode*. Journal of Power Sources, 2010. **195**: p. 6879-6883.

29. Prosini, P., *Iron phosphate materials as cathodes for lithium batteries*. 2011, New York: Springer-Verlag.
30. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd Edition. 2001, New York: John Wiley & Sons, Inc.
31. Atkins, P.W., De Paula, J., *Chimie physique*. 2004: De Boeck.
32. Benschoten, J.J.V., J.Y. Lewis, and W.R. Heineman, *Cyclic voltammetry experiment*. Journal of Chemical Education, 1983. **60**: p. 772-776.
33. Kissinger, P.T. and W.R. Heineman, *Cyclic voltammetry*. Journal of Chemical Education, 1983. **60**: p. 702-706.
34. Dees, D.W., et al., *Analysis of the galvanostatic intermittent titration technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode*. Journal of Power Sources, 2009. **189**: p. 263-268.
35. Zhu, Y. and C. Wang, *Galvanostatic intermittent titration technique for phase-transformation electrodes*. The Journal of Physical Chemistry, 2010. **114**: p. 2830-2841.
36. Li, J., et al., *Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) for spherical particles with finite interfacial kinetics*. Electrochimica Acta, 2012. **75**: p. 56-61.
37. Markevich, E., M.D. Levi, and D. Aurbach, *Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **580**: p. 231-237.
38. Newman, J. and K. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, 3rd edition. 2004: Wiley & Sons, inc.
39. Valoen, L.O. and J.N. Reimers, *Transport properties of LiPF₆-based Li-ion battery electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(5): p. A882-A891.
40. Delacourt, C., *Modeling Li-ion batteries with electrolyte additives or contaminants*. Journal of The Electrochemical Society, 2013. **160**(11): p. A1997-A2004.
41. Stewart, S.G. and J. Newman, *The use of UV/vis absorption to measure diffusion coefficient in LiPF₆ electrolytic solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(1): p. F13-F16.
42. Thorat, I.V., et al., *Understanding rate-limiting mechanisms in LiFePO₄ cathodes for Li-Ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(11): p. A1185-A1193.

43. Zacharias, N.A., et al., *Direct measurements of effective ionic transport in porous Li-ion electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2013. **160**(2): p. A306-A311.
44. Chen, Z. and J.R. Dahn, *Reducing carbon in LiFePO₄/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy and tap density*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(9): p. A1184-A1189.
45. Cornut, R., D. Lepage, and S.B. Schougaard, *Ohmic drop in LiFePO₄ based lithium battery cathodes containing agglomerates*. Journal of The Electrochemical Society, 2012. **159**(6): p. A822-A827.